



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Desarrollo y caracterización de Wood Plastic Composites con matrices de biopolietileno y residuos de grano de café procedente de destilería

MEMORIA PRESENTADA POR:

Enrique Terroba Delicado

TUTOR/A:

Dr. Rafael Antonio Balart Gimeno

Dr. Luis Jesús Quiles Carrillo

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales

Convocatoria de defensa: Septiembre 2021

RESUMEN

“Desarrollo y caracterización de Wood Plastic Composites con matrices de biopolietileno y residuos de grano de café proveniente de destilería”

El presente proyecto se centra en el desarrollo de Wood Plastic Composites con una matriz polimérica de alto rendimiento medioambiental junto con residuos de la industria cafetera, buscando así la revalorización de los mismos. Las muestras se han formado mediante distintos porcentajes de residuo de café (de 0 a 30%). A su vez, para garantizar una mejora en la unión entre la matriz polimérica y el propio residuo, se ha añadido un compatibilizante en función con el porcentaje de café añadido a las mezclas. Además, se han realizado una serie de ensayos de caracterización a cada uno de los biocompuestos para comprobar la viabilidad de los mismos. Una vez finalizados todos los ensayos, se ha procedido al estudio de los resultados, los cuales han servido para obtener las conclusiones determinadas.

PALABRAS CLAVE

Biopolietileno de alta densidad; residuos de café; Wood Plastic Composites (WPC); procesado; caracterización; materiales sostenibles; propiedades antioxidantes.

SUMMARY

“Development and characterization of Wood Plastic Composites with biopolyethylene matrices and coffee bean residues from the distillery”

This project focuses on the development of Wood Plastic Composites with a high environmental performance polymeric matrix with residues from the coffee industry, looking for their revaluation. The samples have been created by different percentages of coffee residue (from 0 to 30%). In turn, to guarantee an improvement in the bond between the polymeric matrix and the residue itself, a compatibilizer has been added based on the percentage of coffee in the mixtures. In addition, several characterization tests have been carried out on each of the biocomposites to verify their viability. Once all the trials had been completed, the results were studied, in order to obtain the determined conclusions.

RESUM

“Desenrotllament i caracterització de Wood Plastic Composites amb matrius de biopolietileno i residus de grans de café de la destil·leria”

El present projecte es centra en el desenvolupament de biomaterials amb una matriu polimèrica d'alt rendiment mediambiental, amb l'adició de residus de la indústria cafetera, buscant així la revaloració d'aquests. Les mostres s'han format mitjançant diferents percentatges de residu de café (de 0 a 30%). Al seu torn, per a garantir una millora en la unió entre la matriu polimèrica i el residu, s'ha afegit un compatibilitzante en funció amb el percentatge de café afegit a les mescles. A més, s'han realitzat una sèrie d'assajos de caracterització a cadascun dels biocompostes per a comprovar la viabilitat d'aquests. Una vegada finalitzats tots els assajos, s'ha procedit a l'estudi dels resultats obtinguts, els quals han servit per a obtenir les conclusions determinades.

Tabla de Contenidos

| | |
|---|----|
| RESUMEN | 3 |
| SUMMARY | 5 |
| RESUM..... | 7 |
| ABREVIATURAS..... | 13 |
| LISTADO DE FIGURAS | 18 |
| LISTADO DE TABLAS..... | 21 |
| I. INTRODUCCIÓN..... | 23 |
| I.1. ANTECEDENTES..... | 25 |
| I.2. BIOPOLÍMEROS..... | 28 |
| II. OBJETIVOS..... | 31 |
| II.1. OBJETIVO GENERAL..... | 33 |
| II.2. OBJETIVOS PARTICULARES. | 33 |
| III. EXPERIMENTAL | 35 |
| III.1. MATERIALES..... | 37 |
| III.1.1. BioHDPE..... | 37 |
| III.1.2. PE-g-MA | 37 |
| III.1.2. Residuo de café | 38 |
| III.2. PREPARACIÓN Y PROCESADO DE MATERIALES..... | 39 |
| III.2.1. Etapas previas | 39 |
| III.2.2. Definición de formulaciones | 43 |
| III.2.3. Procesado de materiales | 44 |

| | |
|--|-----------|
| III.3. TÉCNICAS Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN..... | 48 |
| III.3.1. Propiedades mecánicas..... | 48 |
| III.3.1.1. Ensayo de tracción..... | 48 |
| III.3.1.2. Ensayo de dureza Shore..... | 50 |
| III.3.1.3. Ensayo de impacto Charpy | 51 |
| III.3.2. Propiedades térmicas..... | 53 |
| III.3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) | 53 |
| III.3.2.2. Análisis de las propiedades antioxidantes | 55 |
| III.3.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA) | 56 |
| III.3.3. Propiedades termo-mecánicas..... | 57 |
| III.3.3.1. Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) | 57 |
| III.3.4. Técnicas microscópicas..... | 59 |
| III.3.4.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)..... | 59 |
| III.3.5. Otras técnicas..... | 60 |
| III.3.5.1. Estudio de la absorción de agua..... | 60 |
| III.3.5.2. Estudio de colorimetría..... | 62 |
| IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 65 |
| IV.1. Propiedades mecánicas..... | 67 |
| IV.1.1. Propiedades mecánicas a tracción..... | 67 |
| IV.1.2. Propiedades mecánicas tras el ensayo de dureza | 69 |
| IV.1.3. Propiedades mecánicas a impacto Charpy | 70 |
| IV.2. Morfología | 71 |
| IV.3. Comportamiento térmico..... | 76 |
| IV.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... | 76 |
| IV.3.2. Análisis de las propiedades antioxidantes | 79 |

| | |
|---|------------|
| IV.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA) | 80 |
| IV.4. Comportamiento termo-mecánico-dinámico | 84 |
| IV.5. Estudio de la absorción de agua | 87 |
| IV.6. Estudio de la colorimetría | 89 |
| V. CONCLUSIONES..... | 93 |
| V.1. Conclusión general. | 95 |
| V.2. Conclusiones particulares. | 96 |
| V.2.1. Con respecto a las propiedades mecánicas de mezclas..... | 96 |
| V.2.2. Con respecto a la morfología de mezclas | 96 |
| V.2.3. Con respecto al comportamiento térmico de las mezclas..... | 97 |
| V.2.4. Con respecto al estudio de la degradación térmica de las mezclas... | 97 |
| V.2.5. Con respecto al comportamiento termo-mecánico de las mezclas.... | 98 |
| V.2.6. Con respecto al estudio de la absorción de agua de las mezclas | 99 |
| V.2.7. Con respecto al estudio de la colorimetría de las mezclas..... | 99 |
| VI. REFERENCIAS..... | 101 |
| REFERENCIAS..... | 103 |

ABREVIATURAS

| | |
|-----------------|---|
| °C | Grados centígrados |
| μm | Micrómetro |
| % | Porcentaje |
| %εb | Porcentaje de alargamiento a la rotura del material |
| a* | Variable cromática del eje de las X |
| b* | Variable cromática del eje de las Y |
| BioHDPE | Bio-polietileno de alta densidad |
| CS | Piel plateada del café |
| cm ³ | Centímetros cúbicos |
| DMA | Analizador dinámico |
| DMTA | Análisis termomecánico dinámico |
| DSC | Calorimetría diferencial de barrido |
| DTG | Primera derivada de la termogravimetría |
| E | Módulo de Young |
| FAO | Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura |
| FESEM | Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo |
| G' | Módulo de almacenamiento |
| G'' | Módulo de pérdidas |
| g | Gramos |

| | |
|-------------------|---|
| GPa | GigaPascales |
| H | Hidrógeno |
| H _{100%} | Entalpía teórica de fusión del polímero |
| H _c | Entalpía de cristalización |
| HS _D | Dureza Shore D |
| H _m | Entalpía de fusión |
| HDPE | Polietileno de alta densidad |
| Hz | Herzios |
| J | Julios |
| kg | kilogramos |
| kJ | Kilojulios |
| kN | Kilonewton |
| L* | Luminancia |
| L ₀ | Longitud inicial de la probeta |
| L _f | Longitud final de la probeta |
| m | Metro |
| m ² | Metros cuadrados |
| MA | Anhídrido maleico |
| MFI | Índice de fluidez |
| mg | Miligramos |
| min | Minuto |

| | |
|-----------------|---|
| ml | Mililitro |
| mm | Milímetros |
| mm ³ | Milímetros cúbicos |
| MPa | MegaPascales |
| N | Newton |
| OP | Objetivo parcial |
| PE-g-MA | Polietileno injertado con anhídrido maleico |
| PE | Polietileno |
| rpm | Revoluciones por minuto |
| s | Segundos |
| S ₀ | Sección inicial |
| SCG | Posos de café usado |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| S.A. | Sociedad Anónima |
| S.L. | Sociedad Limitada |
| tan δ | Tangente de delta, factor de pérdidas o amortiguamiento |
| T _c | Temperatura de cristalización en frío |
| T _g | Temperatura de transición vítrea |
| TGA | Análisis termogravimétrico |
| TG | Análisis termogravimétrico |
| T _m | Temperatura de fusión |

| | |
|-----------------|--|
| TMA | Análisis Termomecánico |
| w | Porcentaje de polímero presente en el material |
| W_1 | Peso tras sacar la muestra del horno |
| W_2 | Peso de la muestra después del tiempo de inmersión |
| W_A | Porcentaje de agua absorbido por la muestra |
| wt% | Porcentaje en peso |
| X_c | Índice de cristalinidad |
| δ | Ángulo de desfase |
| ΔE | Diferencia de color entre dos muestras |
| ΔH_m | Entalpía de fusión |
| ΔH_{m0} | Entalpía de fusión teórica |
| ε | Deformación unitaria |
| σ | Tensión |
| σ_{max} | Resistencia máxima a la tracción |
| σ_t | Tensión de rotura a tracción |

LISTADO DE FIGURAS

APARTADO I

| | |
|--|----|
| Figura I. 1. Piel plateada del café (CS) | 26 |
| Figura I. 2. Posos de café usados (SCG) | 27 |
| Figura I. 3. Clasificación de los biopolímeros y diferentes ejemplos de cada grupo | 29 |

APARTADO II

| | |
|---|----|
| Figura III. 1. Fórmula química del PE-g-MA..... | 38 |
| Figura III. 2. Residuo de café suministrado por Licores Sinc S.A..... | 39 |
| Figura III. 3. Estufa de secado..... | 40 |
| Figura III. 4. Molino de café eléctrico Moulinex | 41 |
| Figura III. 5. Molino centrífugo RETSCH ZM 200 | 42 |
| Figura III. 6. Café molido | 43 |
| Figura III. 7. Café micronizado..... | 43 |
| Figura III. 8. Perfil de temperaturas de la extrusora..... | 45 |
| Figura III. 9. Trituradora de pellets..... | 46 |
| Figura III. 10. Rango de temperaturas de inyección..... | 47 |
| Figura III. 11. Máquina de inyección | 47 |
| Figura III. 12. Equipo de tracción..... | 50 |
| Figura III. 13. Equipo de ensayo de dureza | 51 |
| Figura III. 14. Ensayo de impacto Charpy | 52 |
| Figura III. 15. Equipo de ensayo impacto Charpy | 53 |
| Figura III. 16. Crisol de aluminio para DSC | 54 |
| Figura III. 17. Máquina de ensayo TGA | 57 |

| | |
|---|----|
| Figura III. 18. Equipo de ensayo para DMTA | 58 |
| Figura III. 19. Equipo de FESEM empleado..... | 60 |
| Figura III. 20. Procedimiento del ensayo "Water Uptake" | 61 |
| Figura III. 21. Balanza analítica de precisión | 61 |
| Figura III. 22. Diagrama cromático | 63 |

APARTADO IV

| | |
|---|----|
| Figura IV. 1. Morfología de la muestra de BioHDPE con el 5% de residuo de café a 1000x | 72 |
| Figura IV. 2. Morfología de la muestra de BioHDPE con el 10% de residuo de café a 1000x | 73 |
| Figura IV. 3. Morfología de la muestra de BioHDPE con el 20% de residuo de café a 1000x | 74 |
| Figura IV. 4. Morfología de la muestra de BioHDPE con el 30% de residuo de café a 1000x | 75 |
| Figura IV. 5. Termogramas DSC de las muestras de BioHDPE con residuo de café..... | 77 |
| Figura IV. 6. Análisis termogravimétrico del sistema de pérdida de masa de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA..... | 82 |
| Figura IV. 7. Análisis termogravimétrico de la primera derivada del sistema de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA..... | 82 |
| Figura IV. 8. Evolución del módulo de almacenamiento (G') de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA | 84 |
| Figura IV. 9. Evolución del factor de pérdidas ($\tan \delta$) de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA | 85 |
| Figura IV. 10. Gráfico del estudio de la absorción de agua de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA | 88 |
| Figura IV. 11. Apariencia visual de las muestras: a) BioHDPE; b) BioHDPE/5%Coffee/PE-g-MA; c) BioHDPE/10%Coffee/PE-g-MA; d) BioHDPE/20%Coffee/PE-g-MA; e) BioHDPE/30%Coffee/PE-g-MA. | 91 |

LISTADO DE TABLAS

APARTADO III

| | |
|---|----|
| Tabla III. 1. Composición de los materiales de BioHDPE/Café/PE-g-MA | 44 |
|---|----|

APARTADO IV

| | |
|--|----|
| Tabla IV. 1. Propiedades obtenidas tras el ensayo tracción de las mezclas de BioHDPE, café y PE-g-MA | 67 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| Tabla IV. 2. Propiedades obtenidas tras el ensayo Shore D de las mezclas de BioHDPE, café y PE-g-MA | 69 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| Tabla IV. 3. Propiedades obtenidas tras el ensayo Charpy de las mezclas de BioHDPE, café y PE-g-MA | 70 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| Tabla IV. 4. Principales parámetros térmicos de las piezas moldeadas por inyección de Bio-HDPE con diferentes porcentajes de café y PE-g-MA, en términos de: temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión normalizada (ΔH_m) y grado de cristalinidad (X_c)..... | 78 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| Tabla IV. 5. Resultados numéricos obtenidos mediante el análisis termogravimétrico TGA y su derivada DTG, para las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA | 83 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| Tabla IV. 6. Principales parámetros termomecánicos de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA | 86 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| Tabla IV. 7. Valores de luminancia y coordenadas de color de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA | 90 |
|--|----|

I. INTRODUCCIÓN

I.1. ANTECEDENTES.

El café es cultivado en 80 países distintos. Esto es debido a que se trata de una de las bebidas más populares del mundo y el segundo producto comercial más importante después del petróleo.

El café en verde aumentó su producción mundial aproximadamente un 17%, debido a un mayor rendimiento, entre 200 y 2012. Durante el procesamiento del café, se obtienen varios residuos. La enorme cantidad de residuos generados anualmente en la producción de café soluble requiere un plan de manejo de residuos consistente con las regulaciones nacionales existentes. Por ejemplo, Nestlé, la empresa de alimentos más grande del mundo, se compromete a reducir los desechos en Europa para 2020 utilizando los posos de café usados como fuente de energía renovable en más de 20 fábricas de Nescafé.

En la mayoría de las industrias productoras de café soluble, los desechos son recolectados por agencias especializadas, que venden los residuos para diferentes propósitos (es decir, compostaje, jardinería, producción de bioenergía, cultivo de hongos). El café molido usado (SCG) contiene grandes cantidades de compuestos orgánicos (es decir, ácidos grasos, lignina, celulosa, hemicelulosa y otros polisacáridos) que pueden explotarse como fuente de productos de valor agregado. Por tanto, se han investigado residuos de café para la producción de biodiésel, como fuente de azúcares, precursor de la producción de carbón activado, compost y como absorbente para la eliminación de iones metálicos [1,2].

La industria cafetera es responsable de generar grandes cantidades de residuos; entre los cuales, los posos de café usados (SCG) y la piel plateada del café (CS) son los que se generan de manera más significativa. El SCG es el subproducto del proceso de tostado del café [3]. El SCG es el material residual que se obtiene durante el tratamiento del café en polvo con agua caliente o vapor para la preparación del café instantáneo. Casi el 50% de la producción mundial de café se procesa para la preparación de café soluble, que genera alrededor de 6 millones de toneladas de SCG. En la Figura I.1 se puede

observar la piel plateada del café o CS, que se trata de un tegumento delgado de la capa exterior de los granos de café verde obtenido como un subproducto del proceso de tostado y representa aproximadamente el 4.2% de los granos de café.



Figura I. 1. Piel plateada del café (CS)

Hoy en día existe una gran presión política y social para reducir la contaminación derivada de las actividades industriales, situación que se ha visto acentuado en el sector de la alimentación, debido a los residuos generados [4-6]. El sector del café, debido a los grandes volúmenes de residuos generados, no es ajeno a esta presión y, en consecuencia, se han llevado a cabo estudios sobre la viabilidad de revalorización de los residuos [7]. Por ello, es necesario centrarse en la explotación de SCG y CS, y su aprovechamiento rentable, agregando valor a estos materiales en desuso y disminuyendo su impacto al medio ambiente [8,9]. El empleo de estos residuos en la fabricación de combustibles y aprovechamiento energético, han sido algunas de las soluciones propuestas para una óptima valorización [7,10,11].

Existen subproductos de la fruta del café, así como el procesamiento de frijoles, también pueden considerarse ingredientes funcionales potenciales para la industria alimentaria. La cáscara y la pulpa del café, que comprenden casi el 45%, son los principales subproductos de la agroindustria del café y pueden ser un material valioso para varios propósitos, incluida la extracción de cafeína y polifenoles [12,13]. Las cáscaras y pieles de café se comercializan como cultivos y productos ganaderos con un rango de exportación e importación de 857-27.209 y 490-11.474 toneladas entre 2000 y

2012, según las estadísticas de la FAO. Estas exportaciones e importaciones se valoraron en 2,2 a 62,7 y 1,7 a 24,3 millones de dólares estadounidenses, respectivamente, para el mismo período. Otros subproductos del procesamiento del café, como el mucílago y el pergamino, han sido menos estudiados; sin embargo, son fuentes potenciales de ingredientes importantes. La pulpa es fácilmente fermentada por la levadura o metabolizada por bacterias del ácido láctico que producen bebidas alcohólicas y vinagres. Además, la piel plateada del café tostado se ha evaluado para su uso como ingrediente rico en fibra dietética con propiedades antioxidantes. Además de los compuestos fenólicos, los residuos de café contienen aceites, polisacáridos, lignina, etc. que pueden ofrecer vías de recuperación interesante [14,15].

Finalmente, los SCG se han estudiado principalmente por sus actividades antioxidantes. Estos antioxidantes se han asociado con beneficios para la salud. También destaca el empleo de estos residuos como fillers o cargas en matrices poliméricas para el desarrollo de materiales biodegradables de alto rendimiento medioambiental [16,17].



Figura I. 2. Posos de café usados (SCG)

I.2. BIOPOLÍMEROS.

Un biopolímero es un material formado en su totalidad o parcialmente de materiales renovables. Debido a que estos materiales son generalmente compuestos de carbono, eliminan el carbono de la atmósfera y, por lo tanto, se considera que tienen un balance favorable de dióxido de carbono.

La producción de productos químicos basados en materias primas renovables ha logrado un gran impulso en la actualidad. Este impulso es debido, entre otras, al aumento del precio internacional del petróleo, la inestabilidad de las reservas mundiales y la promoción del desarrollo de la tecnología que permite el cuidado de la atmósfera [18].

Una de las soluciones más comunes es el hecho de reciclar. Este hecho tiene un inconveniente en el mundo de los plásticos, ya que no es eficaz para todos y cada uno de ellos. Por otro lado, los biopolímeros forman el conjunto de plásticos, los cuáles, en su mayor parte, proceden de recursos renovables. Los biopolímeros permiten ser procesados mediante los procesos tradicionales, como pueden ser la extrusión o la inyección, entre otros.

Hoy en día, los biopolímeros están consiguiendo un crecimiento muy notable en muchos sectores industriales, incrementando la reutilización de materiales destinados a desaparecer [19].

En cuanto a la clasificación de los biopolímeros según su composición, pueden ser basados en recursos renovables o biodegradables. Los biopolímeros renovables no son obligatoriamente biodegradables, pero exceptuando algún caso en concreto, la mayoría de ellos lo son. En el siguiente grupo, la biodegradabilidad depende principalmente de la estructura química del material en sí. El término biodegradación, en el sector plástico, se refiere al ataque que sufren los materiales en cuestión por los microorganismos externos, dando lugar a la ruptura de los enlaces poliméricos principales. De esta manera, se produce el proceso de desintegración del polímero, dividiendo el polímero en diferentes partes. Al hablar de un tamaño reducido al origen molecular, la

biodegradación de los polímeros se convierte en un proceso relativamente complicado. Los productos obtenidos tras el proceso de biodegradación son agua, dióxido de carbono, metano y materia orgánica [20].

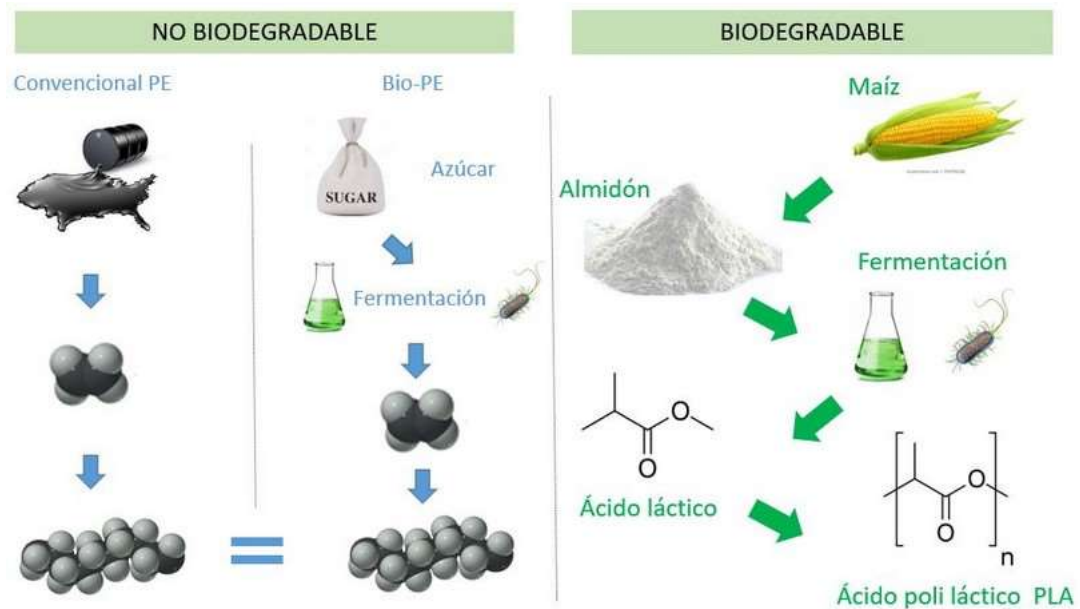


Figura I. 3. Clasificación de los biopolímeros y diferentes ejemplos de cada grupo

Otra clasificación de los biopolímeros puede ser según su fuente, los cuáles se pueden dividir en tres grupos diferentes. El primero son los polímeros basados en recursos renovables, pudiendo ser el almidón y la celulosa. El segundo grupo lo forman los polímeros biodegradables basados en monómeros bioderivados, como por ejemplo los aceites vegetales. El tercer grupo estaría compuesto por los biopolímeros sintetizados por microorganismos [20].

II. OBJETIVOS

II.1. OBJETIVO GENERAL.

El principal objetivo de este proyecto es la investigación, desarrollo y caracterización de materiales y compuestos con un alto rendimiento medioambiental, mediante la utilización de cargas y aditivos obtenidos de residuos procedentes de la industria del café. Con este objetivo, se intenta revalorizar estos residuos de forma sostenible con el medio ambiente, obteniendo por tanto materiales que también lo sean, al mismo tiempo que se intentan mejorar las propiedades del polímero base.

II.2. OBJETIVOS PARTICULARES.

El proyecto se divide en una serie de objetivos parciales (OP):

- OP1: Realización del Estado del Arte
- OP2: Definición de formulaciones
- OP3: Obtención de los distintos materiales necesarios para crear las mezclas
- OP4: Tratamientos previos de los materiales
- OP5: Adición de las cargas sobre los materiales seleccionados.
- OP6: Determinación de las condiciones de procesado óptimas
- OP7: Caracterización de todos los materiales desarrollados en cada uno de los ámbitos correspondientes al estudio.
- OP8: Síntesis y análisis de los resultados obtenidos.

III. EXPERIMENTAL

III.1. MATERIALES.

En este apartado se enumeran los materiales empleados en el desarrollo del proyecto. Para ello se han realizado diversas mezclas de materiales, en las cuales se ha empleado una matriz polimérica de bio-polietileno de alta densidad (BioHDPE), a la cual se le han añadido distintos porcentajes de residuo de café (5-10-20-30 %) junto con un compatibilizante. El compatibilizante empleado se trata de polietileno injertado con anhídrido maleico (PE-g-MA).

III.1.1. BioHDPE

El BioHDPE utilizado fue el de grado SHA7260. Este polímero fue suministrado en forma de gránulos por FKUR Kunststoff GmbH (Willich, Alemania) y fabricado por Braskem (São Paulo, Brasil). Este polietileno verde tiene una densidad de $0,955 \text{ g cm}^{-3}$ y un índice de fluidez (MFI) de $20 \text{ g} / 10 \text{ min}$, medido con una carga de $2,16 \text{ kg}$ y una temperatura de 190°C [21,22].

III.1.2. PE-g-MA

El segundo material, se trata del anhídrido maleico injertado con polietileno (PE-g-MA). El compatibilizante utilizado pertenece al número CAS 9006-26-2, cuyo valor de MFI de $5 \text{ g} / 10 \text{ min}$ ($190^{\circ}\text{C} / 2,16 \text{ kg}$), se obtuvieron de Sigma - Aldrich SA (Madrid, España). Como se observa en la Figura III.1, este copolímero a base de PE se seleccionó por su doble funcionalidad: segmentos de polietileno no polares y segmentos polares con grupos de anhídrido maleico (MA) [24].

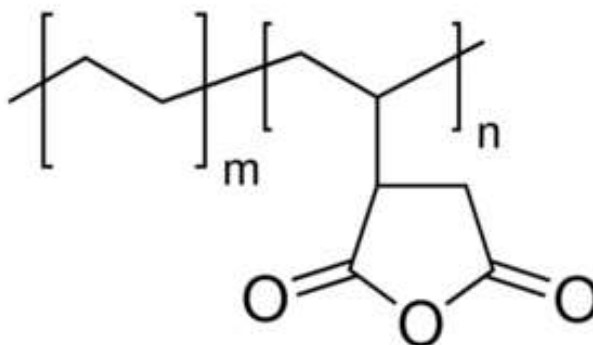


Figura III. 1. Fórmula química del PE-g-MA

III.1.2. Residuo de café

El tercer material se trata de un residuo procedente de la industria del café. Este residuo fue amablemente suministrado por la empresa Licores Sinc, S.A. (Alcoy, España). Esta empresa se dedica al destilado de licores, siendo el Licor Café uno de sus productos estrella.

Para la elaboración del Licor Café, existe un proceso de fermentación, tras este proceso queda una cantidad importante de residuo en forma de granos de café triturados, los cuales se han aprovechado para la realización de este proyecto.



Figura III. 2. Residuo de café suministrado por Licores Sinc S.A.

III.2. PREPARACIÓN Y PROCESADO DE MATERIALES.

III.2.1. Etapas previas

En este apartado se describen los pasos a seguir para la preparación de los distintos materiales para así proceder al estudio y análisis de los mismos.

Primero, antes de todo, se debe eliminar la humedad residual de los materiales. Para ello se introducen los materiales en granza en una estufa deshumidificadora MCP Vacuum Casting System (Lubeck, Alemania), el cual se puede observar en la Figura III.3, a una temperatura de 60°C, durante 24 horas. El residuo de café, al proceder de la industria de la destilería y llevar un pequeño porcentaje de alcohol, tenía más humedad por lo tanto necesitaba más tiempo de secado para conseguir eliminar de este modo el

alcohol neutro de la destilación por evaporación. La temperatura de secado de este material fue de 50-60°C durante varios días consecutivos, ya que, si la temperatura era muy elevada, se podría llegar a quemar el residuo de café triturado.



Figura III. 3. Estufa de secado

En este caso, una vez se ha eliminado la humedad residual del residuo de café triturado, se deben seguir una serie de procesos previos a la obtención de la muestra final, la cuál es válida para las mezclas.

El primer paso consistió en el secado del residuo en cuestión, comentado anteriormente.

El segundo paso consiste en realizar un triturado previo al micronizado final del compuesto. Para este primer triturado, denominado triturado grueso, se ha empleado un molino de la firma Moulinex (Barcelona, España), como bien se puede observar en la Figura III.4. Este molino está formado por un sistema de cuchillas cortantes giratorias. El eje de giro se encuentra perpendicularmente a la entrada del material a triturar. En la

parte inferior del recinto donde se tritura el material por el giro de las cuchillas cortantes se encuentra un tamiz, el cual determina el tamaño final de las partículas resultantes del triturado. El tamaño aproximado de las partículas tras el paso por el molino era aproximadamente de 4 mm.



Figura III. 4. Molino de café eléctrico Moulinex

Una vez se obtiene el café molido, las partículas de café todavía no son lo suficientemente pequeñas para poder fabricar la mezcla con la matriz polimérica correctamente. Para solucionar este problema se realiza un nuevo paso.

El tercer paso consiste en micronizar el residuo de café. El objetivo es conseguir que, las partículas gruesas de 4 mm de diámetro, alcancen un tamaño de partícula pequeño que permita su incorporación en la matriz polimérica para la elaboración de los biocompuestos. Este proceso se ha efectuado con un molino centrífugo Mill ZM 200 de la compañía Retsch (Düsseldorf, Alemania), similar al de la Figura III.5. Este molino dispone de una cámara en la que las cuchillas giran a una velocidad regulable. El material a moler se introduce por la parte superior de esta cámara, donde el propio movimiento giratorio de las cuchillas proyecta las partículas gruesas a moler contra las paredes de un tamiz metálico. De este modo el material a micronizar se sitúa entre la pared del tamiz y las cuchillas que van girando, y solo cuando las partículas alcanzan el

tamaño de luz del tamiz pasan al otro lado, a una cámara donde se deposita, ya en forma de polvo, el material micronizado, con un tamaño final de partícula entre 150 y 300 μm . Con este proceso se consigue micronizar las partículas de café para así obtener un tamaño óptimo para fabricar las probetas.



Figura III. 5. Molino centrífugo RETSCH ZM 200

Una vez se ha micronizado el residuo de café, es recomendable que vuelva a someterse al primer paso, es decir, que el café micronizado se introduzca en la estufa de secado a 40°C durante 8 horas. Esto es debido a las propiedades naturales del café, una vez se somete a un proceso de impacto tan extremo, se eleva la temperatura del material y se humedece el café, produciendo una especie de “arcilla” en el molino centrífugo. Por lo tanto, el material sale un tanto húmedo.

En las siguientes figuras, Figura III.6 y Figura III.7, se puede observar la diferencia visual entre el café molido obtenido del molino eléctrico, y el café micronizado, obtenido del molino centrífugo.



Figura III. 6. Café molido



Figura III. 7. Café micronizado

En segundo lugar, una vez ya se ha eliminado la humedad residual, se lleva a cabo la fabricación de diversas probetas de cada uno de las distintas mezclas a ensayar. Estas probetas permiten estudiar las propiedades de los materiales a través de una serie de ensayos experimentales, los cuales veremos más adelante.

III.2.2. Definición de formulaciones

A parte de la muestra de BioHDPE virgen, se realizan 4 mezclas distintas con la matriz polimérica y el residuo de café micronizado. A continuación, se muestra la Tabla III.1 con el contenido en porcentaje de cada material.

Tabla III. 1. Composición de los materiales de BioHDPE/Café/PE-g-MA

| Nomenclatura | Contenido BioHDPE (%) | Contenido residuo de café (%) | Contenido PE-g-MA (phr) |
|-------------------------|------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| BioHDPE | 100 | 0 | 0 |
| BioHDPE+5%Cafe+PE-g-MA | 95 | 5 | 1,25 |
| BioHDPE+10%Cafe+PE-g-MA | 90 | 10 | 2,5 |
| BioHDPE+20%Cafe+PE-g-MA | 80 | 20 | 5 |
| BioHDPE+30%Cafe+PE-g-MA | 70 | 30 | 7,5 |

III.2.3. Procesado de materiales

Tras obtener las distintas mezclas físicas nombradas en la Tabla III.1, se procede a la extrusión de las mismas. Para la correcta realización de este proceso, se lleva a cabo mediante una extrusora de doble husillo co-rotante suministrada por la empresa DUPRA S.L. (Alicante, Spain). El perfil de temperaturas empleado se puede observar en la Figura III.8 y fue de 145°C en la zona de la tolva de alimentación, 150°C y 155°C en las zonas intermedias y 160°C en la boquilla. La velocidad de giro de los husillos se mantuvo en 17 rpm utilizando una capacidad de la extrusora de un 60%.



Figura III. 8. Perfil de temperaturas de la extrusora

Tras este proceso se obtuvieron filamentos continuos de material, los cuales se dejaron enfriar a temperatura ambiente para, a posteriori, triturarlos en una trituradora, la cual se puede observar en la Figura III.9. De esta manera se consiguen pequeñas porciones de material denominados “pellets”. Estas porciones de material tienen unas dimensiones de entre 20 y 27 mm³, aproximadamente, para facilitar su posterior procesamiento mediante inyección.



Figura III. 9. Trituradora de pellets

Posteriormente, los pellets se moldearon en muestras estándar mediante moldeo por inyección en una inyectora Meteor 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona, España) como se puede apreciar en la Figura III.10. El perfil de temperatura en la unidad de moldeo por inyección fue de 135°C en la zona de la tolva de alimentación, 140°C y 145°C en las zonas intermedias y 150°C en la boquilla de inyección (Figura III.11). Se aplicó una fuerza de cierre de 75 toneladas mientras que los tiempos de llenado y enfriamiento de la cavidad se establecieron en 1 y 10 s, respectivamente. Tras realizar este procedimiento, se obtuvieron dos tipos de probeta, unas de ellas con unas dimensiones normalizadas de 150 x 10 x 4 mm³ para los ensayos de tracción con forma de halterio y otras para los ensayos de flexión e impacto de 80 x 10 x 4 mm³.



Figura III. 10. Rango de temperaturas de inyección



Figura III. 11. Máquina de inyección

III.3. TÉCNICAS Y ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN.

Para el estudio de los materiales propuestos en el apartado anterior se requiere la realización ensayos de caracterización mecánica, microscópica, térmica y de biodegradabilidad, para así obtener un análisis completo de las propiedades de cada uno de ellos.

Para obtener las propiedades mecánicas de los materiales se realizaron tres ensayos mecánicos; ensayo de tracción, impacto y dureza. Para la caracterización microscópica se empleó el ensayo de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, más conocido como FESEM. En cuanto a lo referido a los ensayos de caracterización térmica, se llevó a cabo el ensayo de calorimetría diferencial de barrido o DSC, el análisis térmico-mecánico-dinámico o DMTA y el análisis termogravimétrico o TGA. Por último, se llevaron a cabo los ensayos de goniometría y colorimetría.

III.3.1. Propiedades mecánicas.

En este apartado se ha procedido al estudio de las propiedades mecánicas de las muestras obtenidas. Se han realizado una serie de ensayos mecánicos para determinar dichas propiedades.

III.3.1.1. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción se trata un método básico para obtener información sobre las propiedades mecánicas de los materiales mediante una máquina de ensayos universal. En este caso la máquina empleada ha sido, el equipo ELIB 30 de SAE Ibertest (Madrid, España). Este equipo aplica una determinada fuerza uniaxialmente a lo largo del eje de la muestra, siguiendo siempre la norma UNE EN ISO 527-4. Cuando la muestra comienza a deformarse, se genera una fuerza, también conocida como carga, la cual

consigue la fractura de la muestra. Por tanto, el resultado directo del equipo es la curva de relación entre carga y alargamiento, que se convierte en tensión y deformación según la geometría de la muestra, proporcionando así información más general. Mediante este diagrama se obtienen los valores esenciales para este ensayo, los cuales son el módulo elástico o módulo de Young (E), el porcentaje de alargamiento a la rotura del material ($\% \epsilon_b$) y la tensión de rotura a tracción (σ_t). Para que la prueba sea válida, la fractura debe ocurrir dentro de la longitud calibrada, es decir, en el centro de la muestra.

El equipo de ensayo aplica una deformación moviendo el contrapunto a una velocidad constante seleccionable. Una célula de carga de 5 kN o 30 kN conectada a las mordazas fijas emite una señal que indica la carga aplicada. La posición de estas mordazas debe ser tal que el eje de la muestra coincida con la dirección de la línea central de tracción del sistema de mordazas empleado. Se realizaron 5 ensayos de cada muestra a temperatura ambiente, utilizando una célula de carga de 5 kN y con el valor de velocidad de deformación fijado en 5 mm/min. En la Figura III.12 se puede ver una imagen del equipo empleado.



Figura III. 12. Equipo de tracción

III.3.1.2. Ensayo de dureza Shore

La dureza de un material debe entenderse, en el ámbito de la ingeniería, como la resistencia del material a la deformación plástica permanente de la superficie, provocada mediante penetración o rayado.

Para determinar la dureza de los materiales se realizó un estudio de dureza Shore mediante un durómetro JBA 676-D de J. Bot Instruments (Barcelona, Spain), como el que se muestra en la Figura III.13. Se empleó sobre probetas rectangulares cuyas dimensiones eran 80x10x4 mm³, según ISO 868: 2003, utilizando la escala Shore D. Esta norma indica que se deben realizar 5 mediciones de cada muestra, las cuales deben realizarse como

mínimo a 12 mm de distancia respecto a los bordes de la probeta y aplicando la carga durante 15 segundos. En este caso se ha empleado la escala D, ya que cuando se probó con la escala A, se obtenían valores de dureza en torno a 100, y como bien indica la norma, se recomienda utilizar la escala D cuando con la escala A se obtienen valores superiores a 90, y se recomienda el uso de la escala A cuando se obtienen valores inferiores a 20 con la escala D.



Figura III. 13. Equipo de ensayo de dureza

III.3.1.3. Ensayo de impacto Charpy

Este ensayo consiste en romper una probeta con o sin entalla mediante la aplicación de un impacto con un péndulo. El objetivo de este ensayo es determinar la energía absorbida por el material al romperse en condiciones de impacto. El valor a medir se denomina resistencia al impacto y se mide en kJ/m^2 .

En este ensayo se ha empleado el método de ensayo Charpy, utilizando un péndulo Charpy Metrotec S.A. (San Sebastián, Spain) con un martillo de energía de 1 J en 5 probetas de cada material, con entalla de 0,25 mm de radio en V y a temperatura

ambiente. Se utilizaron probetas rectangulares moldeadas por inyección cuyas dimensiones eran $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$, como bien indica la norma ISO 179-1:2011.

Las probetas a ensayar fueron probetas con entalla, ya que con ninguna de los dos martillos (1J y 6J) rompían las probetas sin entalla. La entalla se realiza en el centro de la probeta y a la hora de realizar el ensayo se golpea por la parte contraria a la entalla, como bien se muestra en la Figura III.14. El equipo utilizado para este ensayo se muestra en la Figura III.15.

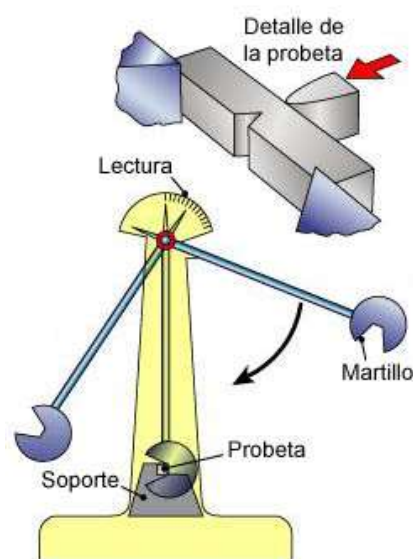


Figura III. 14. Ensayo de impacto Charpy



Figura III. 15. Equipo de ensayo impacto Charpy

III.3.2. Propiedades térmicas.

En este apartado se ha procedido al estudio de las propiedades térmicas de las muestras obtenidas. Se han realizado una serie de ensayos específicos para determinar dichas propiedades, los cuales se explican a continuación.

III.3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica más frecuente de análisis térmico es la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cual se emplea para medir los cambios de entalpía surgidos tras diversas modificaciones en las propiedades químicas y/o físicas de un material determinado. Esta técnica de caracterización de materiales, presume por su rapidez, sensibilidad y sencillez.

Esta técnica se utiliza a menudo para caracterizar un material polimérico una vez es calentado. El objetivo principal de esta técnica es analizar las transiciones térmicas de un material. Estas transiciones térmicas se conocen como los cambios producidos en el

material determinado, cuando éste es calentado. A través de la calorimetría diferencial de barrido se pueden identificar dos transiciones térmicas distintas en un material polimérico, las cuales son:

- **Temperatura de transición vítrea (T_g).** Esta temperatura se determina en el estudio mediante un salto brusco de la línea de referencia. Esto significa que el flujo de calor está aumentando y por lo tanto la capacidad calorífica del material se ha incrementado. Con lo que quiere decir, que la ordenación de las cadenas poliméricas ha cambiado.
- **Temperatura de fusión (T_m).** Esta temperatura se muestra como un pico endotérmico en la línea de referencia, debido a la necesidad de aporte de calor.
- **Temperatura de cristalización en frío (T_{cc}).** Esta temperatura se muestra como un pico exotérmico, debido al desprendimiento de calor.

Procedimiento de la técnica de calorimetría diferencial de barrido

Una vez vistos los objetivos y datos que este ensayo permite determinar, se procede a una breve explicación del procedimiento a seguir para realizar la técnica correctamente.

Para ello se utilizó un calorímetro Mettler-Toledo 821 (Schwerzenbach, Suiza). Esta máquina precisa de dos crisoles de aluminio. Uno de ellos se introduce vacío ya que se conoce como crisol de referencia, y en el otro se introduce la muestra del material. El calorímetro medirá el flujo de calor transcurrido entre ambos crisoles. En la Figura III.16 se puede observar la apariencia de los crisoles de aluminio empleados en esta técnica y a su vez la máquina encargada de realizar el ensayo.



Figura III. 16. Crisol de aluminio para DSC

El peso medio de muestra introducido en el crisol variaba de 5 a 7 mg. El ensayo se realizó a un ciclo térmico dinámico de tres etapas:

- Primera etapa. Se produce un calentamiento de 30 ° C a 150 ° C
- Segunda etapa. Tras el primer calentamiento, se produce un enfriamiento a 0 ° C.
- Tercera etapa. Se produce un segundo calentamiento hasta 300 ° C.

Las velocidades de calentamiento y enfriamiento se fijaron en 10 ° C / min. Todas las pruebas se realizaron en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 66 mL / min utilizando crisoles de aluminio sellados estándar (40 µL).

Además, esta técnica permite conocer el grado de cristalinidad del material (X_c), el cual se puede determinar siguiendo la ecuación:

$$\chi_c(\%) = \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot (1 - w)} \right] \cdot 100$$

Donde ΔH_m (J / g) representa la entalpía de fusión de la muestra, ΔH_m^0 (J / g) representa la entalpía de fusión teórica de un BioHDPE teóricamente cristalino, es decir, 293,0 J / g, y w corresponde a la fracción en peso del BioHDPE en la formulación [23].

III.3.2.2. Análisis de las propiedades antioxidantes

Las propiedades antioxidantes de las muestras tienen una gran relevancia en dicho trabajo, ya que el residuo añadido, al ser residuo procedente de la industria cafetera, es de origen natural. Debido a esto, se pretende estudiar cómo afecta la adición de este residuo natural a las propiedades antioxidantes de las muestras.

Para obtener dichas propiedades se llevó a cabo el análisis térmico es la calorimetría diferencial de barrido (DSC), por lo tanto, el procedimiento es idéntico al del apartado anterior. El peso de las muestras introducidas en los crisoles de aluminio oscilaba entre 5 y 7 mg. Las condiciones del ensayo variaban con respecto al ensayo típico de DSC, ya que en este análisis se pretende obtener las transiciones térmicas de las muestras a ensayar, las cuáles permitirán conocer las propiedades antioxidantes de las mismas. Para ello, se introdujo un valor de temperatura constante, 210 °C en este caso, y un tiempo de ensayo de 36 minutos. Una vez establecidos dichos parámetros, se procede

a la realización del ensayo y a la obtención de las principales transiciones térmicas de las muestras de BioHDPE, las cuales se presentarán en el respectivo apartado de resultados.

III.3.2.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que se emplea para medir e identificar las variaciones de masa de un polímero en función de la temperatura o el tiempo. La muestra es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Los análisis termogravimétricos suelen estar a temperatura ambiente, hasta llegar a temperaturas de 700-1000°C, temperatura suficiente para aplicaciones relacionadas con materiales poliméricos.

La atmósfera controlada se crea mediante un gas de purga que fluye a través de la balanza. Este gas puede ser nitrógeno, argón o helio, si se desea crear una atmósfera inerte; o aire u oxígeno si, por el contrario, se desea crear una atmósfera oxidante.

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un equipo LINSEIS TGA 1000 (Selb, Alemania). En la Figura III.17, se puede observar una imagen de dicho equipo.

Se colocaron muestras con un peso medio entre 5 y 7,5 mg en crisoles de alúmina estándar de 70 µl. La muestra no importa si está seca o húmeda, siempre y cuando el tamaño de la misma sea correcto para la capacidad de la balanza del equipo empleado. Antes de introducir la muestra en el equipo se debe asegurar que la zona donde se sitúa el crisol, este totalmente limpia, para no obtener errores a la hora de realizar el ensayo.

Las muestras se sometieron a un programa de calentamiento de 30 ° C a 700 ° C a una velocidad de calentamiento de 10 ° C / min en atmósfera de aire. También se determinaron las curvas de termogravimetría de primera derivada (DTG), expresando la tasa de pérdida de peso en función del tiempo. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.



Figura III. 17. Máquina de ensayo TGA

III.3.3. Propiedades termo-mecánicas.

Una vez estudiadas las propiedades mecánicas y térmicas se procede al estudio de las propiedades termo-mecánicas. Se ha realizado un ensayo específico para determinar dichas propiedades, el cual se explica a continuación.

III.3.3.1. Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)

El análisis térmico mecánico dinámico, más conocido como DMTA, permite el estudio del comportamiento viscoelástico de un material específico. Para ello se deben establecer unos valores de temperatura, tiempo y/o frecuencia de esfuerzo dinámico.

En este ensayo el material se comporta como un sólido elástico y como un líquido viscoso, permitiendo obtener propiedades mecánicas dinámicas en función de la temperatura.

Tras realizar el ensayo se pueden apreciar una gran cantidad de resultados. Los más relevantes son:

- **Módulo de almacenamiento (G').** Este valor representa la naturaleza del material tras someter la muestra a un ensayo de cortadura.

- **Módulo de pérdidas (G'').** Este valor indica el parámetro de viscosidad del material, es decir, la energía disipada por fricción interna entre las cadenas poliméricas.
- **Ángulo de desfase (δ).** Este valor indica el ángulo de retardo de la deformación del material respecto de la tensión aplicada.
- **Factor de amortiguamiento o de pérdidas ($\tan(\delta)$).** Este valor indica el coeficiente existente entre el módulo de pérdidas y el módulo de almacenamiento.

El análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) se llevó a cabo en un analizador dinámico DMA1 de Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Suiza). Este equipo se puede observar en la Figura III.18

El estudio se llevó a cabo trabajando en condiciones de flexión en voladizo único. Se sometieron muestras moldeadas por inyección con dimensiones de $20 \times 6 \times 2,7 \text{ mm}^3$ a un barrido dinámico de temperatura de -150°C a 100°C a una velocidad de calentamiento constante de $2^\circ \text{C} / \text{min}$. La frecuencia seleccionada fue 1 Hz y la deformación o deflexión máxima por flexión se estableció en $10 \mu\text{m}$.



Figura III. 18. Equipo de ensayo para DMTA

III.3.4. Técnicas microscópicas.

III.3.4.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Esta técnica se encarga de estudiar la morfología de la superficie de una muestra mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo. Este instrumento ofrece una gran cantidad de información en lo referido a una superficie.

Su funcionamiento es muy sencillo de entender. Consiste en realizar una especie de barrido sobre la superficie de la muestra mediante un haz de electrones, el cual permite, gracias a una serie de detectores, visualizar la información deseada en una pantalla. Estos detectores se utilizan dentro de la propia lente, trabajando a una resolución alta y un potencial de aceleración bajo, mejorando de esta manera notablemente el rendimiento de la técnica.

Para realizar esta técnica se han utilizado las superficies de fractura obtenidas previamente tras realizar los ensayos de impacto con entalla. Dichas superficies se observaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) en un microscopio ZEISS ULTRA 55 de Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido), como el que se puede apreciar en la Figura III.19. Las muestras se pulverizaron con una aleación de oro y paladio en un modelo SC7620 de revestimiento por pulverización catódica EMITECH de Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, Reino Unido), antes de colocar dichas muestras en la cámara de vacío. El voltaje de aceleración aplicado fue de 2kV.



Figura III. 19. Equipo de FESEM empleado

III.3.5. Otras técnicas.

III.3.5.1. Estudio de la absorción de agua

El ensayo de absorción de agua es comúnmente conocido en el mundo de la investigación con el nombre de “*Water Uptake Characterization*”. Este ensayo consiste en comprobar la absorción de agua de las muestras moldeadas por inyección de 80x10x4 mm³. Estas muestras fueron secadas previamente en una estufa para eliminar la humedad residual que pudieran tener.

Una vez las muestras están bien secadas, se anota el peso inicial de cada una de ellas y posteriormente, se sumergen en agua destilada a 23 ± 1 ° C. Para conseguir que las probetas permanecieran sumergidas en el agua durante todo el período del ensayo, se clasificaron todas ellas con una etiqueta indicando el material de la probeta y se envolvieron en una pequeña jaula metálica por el centro de la probeta, tal y como se observa en la Figura III.20.

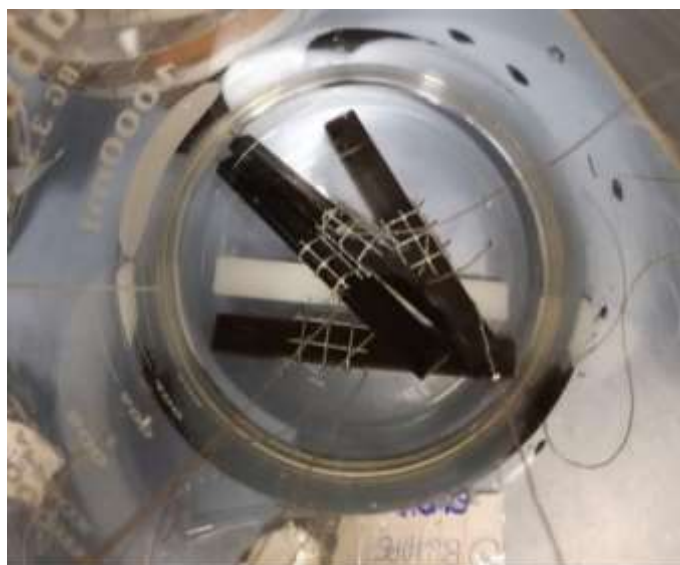


Figura III. 20. Procedimiento del ensayo "Water Uptake"

Las muestras se extrajeron y pesaron semanalmente utilizando una balanza analítica de precisión AS 220.R2 PLUS (Radom, Polonia) con una precisión de $\pm 0,1$ mg, después de retirar el agua residual con un paño seco. Esta balanza se puede observar en la Figura III.21.



Figura III. 21. Balanza analítica de precisión

Las mediciones de peso se realizaron una vez por semana, hasta que la evolución de la absorción de agua se estabilizó, durante un período de 19 semanas.

Para calcular el porcentaje de agua absorbida se empleó la siguiente fórmula:

$$W_A (\%) = \frac{(W_2 - W_1)}{W_1} \times 100\%$$

Dónde los parámetros son:

- W_1 : Peso de la muestra tras ser secada en el horno (gramos)
- W_2 : Peso de la muestra después del tiempo de inmersión (gramos)
- W_A : Porcentaje de agua absorbida por la muestra (%)

III.3.5.2. Estudio de colorimetría

En este apartado se estudia la medida del color de una muestra. Para la realización de este ensayo se utilizó un espectrofotómetro Konica CM-3600d Colorflex-DIFF2, de Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, Virginia, EE.UU.). Las mediciones de cada una de las muestras se realizaron por triplicado.

Para obtener las medidas de color se establecen 3 variables numéricas, llamadas índices de color. Estos 3 índices de color son:

- L^* : Representa la luminosidad del color de la muestra a ensayar. La escala de valores de este índice se establece de 0 a 100, donde 0 sería el negro puro y el 100 el blanco puro.
- a^* : Variable cromática que ofrece unas coordenadas en el eje de las X desde $+a^*$ hasta $-a^*$, siendo $+a^*$ el rojo absoluto y $-a^*$ el verde absoluto.
- b^* : Variable cromática que ofrece unas coordenadas en el eje de las Y desde $+b^*$ hasta $-b^*$, siendo $+b^*$ el amarillo absoluto y $-b^*$ el azul absoluto.

Con los índices a^* y b^* se obtiene el color de la muestra situando las coordenadas obtenidas en un diagrama cromático como el de la Figura III.22.

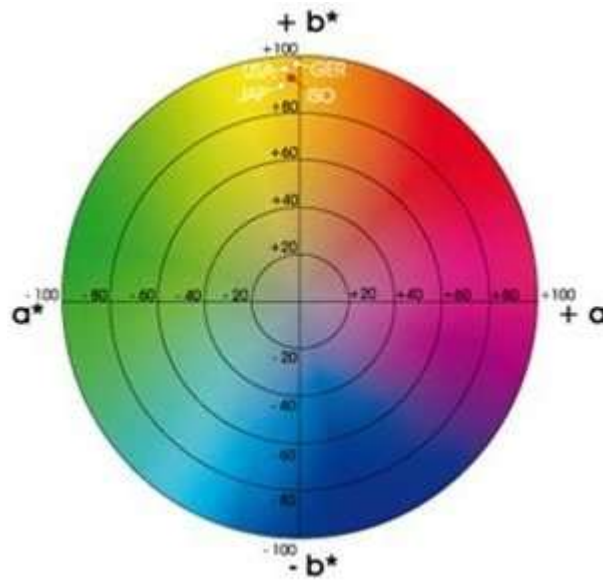


Figura III. 22. Diagrama cromático

Los valores de los parámetros L^* (luminosidad), a^* (de rojo a verde) y b^* (de amarillo a azul) se determinaron mientras que la diferencia de color entre dos muestras (ΔE_{ab}^*) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$

donde ΔL^* , Δa^* , and Δb^* representan las diferencias en L^* y las coordenadas a^* y b^* , respectivamente, entre la muestra de BioHDPE pura y las muestras de BioHDPE con residuo de café. Se tomaron al menos cinco lecturas para cada muestra y se informaron los valores promedio. Se utilizó dicha ecuación para evaluar el cambio de color de las películas basándose en los valores de ΔE_{ab}^* : por debajo de 1 indica una diferencia de color imperceptible; 1-2 una pequeña diferencia que solo puede ser notada por un observador experimentado; 2-3,5 una diferencia notable por un observador inexperto; 3,5-5 una clara diferencia notable; y por encima de 5, se notan diferentes colores

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Propiedades mecánicas de mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

Se han obtenido los resultados de los ensayos mecánicos para cada una de las muestras de BioHDPE con diferentes porcentajes de café y PE-g-MA en aumento. A continuación, se ha realizado una división en subapartados, especificando cada uno de los ensayos de caracterización mecánica realizados.

IV.1.1. Propiedades mecánicas a tracción de mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

El ensayo de tracción es uno de los ensayos que mayor información aporta en cuanto a las propiedades mecánicas se refiere. A continuación, se muestra la Tabla IV.1 con las propiedades obtenidas tras realizar el ensayo.

Tabla IV. 1. Propiedades obtenidas tras el ensayo tracción de las mezclas de BioHDPE, café y PE-g-MA

| Muestras | Módulo de Young E (MPa) | Resistencia a Tracción σ_{\max} (MPa) | Alargamiento a la rotura ϵ_b (%) |
|-------------------------|----------------------------|---|--|
| BioHDPE | 754,2 \pm 5,5 | 14,0 \pm 0,5 | NO ROMPE |
| BioHDPE/5%Café/PE-g-MA | 741,5 \pm 4,6 | 12,5 \pm 1,0 | 231,4 \pm 2,4 |
| BioHDPE/10%Café/PE-g-MA | 712,9 \pm 3,4 | 11,0 \pm 0,5 | 61,9 \pm 4,2 |
| BioHDPE/20%Café/PE-g-MA | 641,8 \pm 2,8 | 10,5 \pm 1,2 | 32,5 \pm 3,1 |
| BioHDPE/30%Café/PE-g-MA | 620,5 \pm 7,7 | 6,5 \pm 0,5 | 17,3 \pm 1,1 |

Una vez obtenidas las propiedades mostradas en la Tabla IV.1, se puede observar que, al finalizar el ensayo de tracción, la muestra de BioHDPE puro no rompe tras

aplicarle la carga durante un largo proceso de tiempo. Por lo tanto, como la muestra no llegó a romper demuestra que se trata de un material con una ductilidad muy elevada con respecto a la gran mayoría de materiales poliméricos. Esta ductilidad es característica del bio-polietileno de alta densidad, como muchos autores han demostrado en sus investigaciones [21,24].

Por otro lado, en cuanto a los resultados obtenidos en el módulo de tracción o módulo de Young (E), se observa que conforme se aplica mayor porcentaje de carga (residuo de café), el módulo disminuye. Por ejemplo, se puede observar que en la muestra de BioHDPE con mayor porcentaje de café (30%) y mayor porcentaje de PE-g-MA (7,5 phr), el módulo de tracción (E) alcanza un valor de 620,5 MPa lo que significa una reducción del 18% respecto al BioHDPE puro (754,2 MPa). Esto tiene su lógica, ya que al añadir una carga a un polímero disminuye su elasticidad y su ductilidad, ya que esta carga no actúa como refuerzo, sino que, por el contrario, está debilitando mecánicamente la muestra, y, por lo tanto, disminuyendo el módulo de tracción [21].

En cuanto a los resultados referidos a la resistencia a la tracción (σ_{\max}), van de la mano con el módulo de Young, ya que son valores relacionados entre sí. Por ejemplo, se puede observar que en la muestra de BioHDPE con mayor porcentaje de café (30%) y mayor porcentaje de PE-g-MA (7,5 phr), el resultado de la resistencia a la tracción es de 6,5 MPa, lo que significa una reducción del 54% aproximadamente, respecto al BioHDPE puro (14,0 MPa).

Por último, en lo que se refiere al alargamiento a la rotura (ϵ_b), cuando el porcentaje de carga añadido a la mezcla es del 5%, este valor alcanza un 231,4%. Por el contrario, cuando se añade más cantidad de residuo de café (un 20%), el resultado se ve reducido hasta un 32,5%. Este comportamiento puede ser debido a una mala interacción entre la matriz polimérica del bio-polietileno de alta densidad, cuya naturaleza es hidrofóbica; con la carga, en este caso el café, cuya naturaleza es hidrofílica, creando así una mezcla con unas propiedades mecánicas no tan buenas [25].

Debido a la mala interacción entre el café y el BioHDPE, se refleja una reducción en todas las propiedades mecánicas. Esto es debido a que el café añadido es una carga

en lugar de un refuerzo, lo que favorece en gran medida en un material mucho más barato. Aquí es donde la incorporación del PE-g-MA, consigue aportar un buen equilibrio de propiedades, generando finalmente unos materiales relativamente positivos para ciertas aplicaciones [26].

IV.1.2. Propiedades mecánicas tras el ensayo de dureza de mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

En este apartado se recopilan los resultados obtenidos tras realizar el ensayo de dureza Shore D en 5 probetas de cada uno de los distintos materiales a ensayar. Los resultados vienen recopilados en la Tabla IV.2.

Tabla IV. 2. Propiedades obtenidas tras el ensayo Shore D de las mezclas de BioHDPE, café y PE-g-MA

| Material | Dureza (Shore D) HS_D |
|-------------------------|--|
| BioHDPE | 63,4 ± 0,9 |
| BioHDPE/5%Café/ PE-g-MA | 61,2 ± 0,8 |
| BioHDPE/10%Café/PE-g-MA | 60,2 ± 0,8 |
| BioHDPE/20%Café/PE-g-MA | 59,2 ± 0,8 |
| BioHDPE/30%Café/PE-g-MA | 58,2 ± 0,9 |

En esta tabla se puede apreciar cómo van disminuyendo poco a poco los valores de dureza obtenidos tras realizar el ensayo, a la par que se aumenta el porcentaje de carga en las mezclas. Tras someter a la muestra de BioHDPE puro al ensayo de dureza, se obtiene un valor de 63,4 HS_D. Sin embargo, el resultado obtenido en las muestras con la máxima carga añadida, es de 58,2 HS_D. Esta progresiva disminución de la dureza en las muestras, está relacionado con el aumento del porcentaje de carga, ya que el residuo de café está dificultando las cualidades mecánicas del polímero conforme aumenta su inclusión en la matriz polimérica. Por otro lado, esta disminución está entorno al 7%,

una disminución casi inapreciable, gracias al compatibilizante, el cual está permitiendo una mejora en la unión de la matriz polimérica y la carga, evitando que la dureza caiga drásticamente. Por lo tanto, al igual que en las propiedades obtenidas tras el ensayo de tracción queda demostrado que el compatibilizante está manteniendo las propiedades mecánicas en un valor notable, ya que, sin la presencia de éste, al igual que las propiedades mecánicas, la dureza del material empeoraría considerablemente [27].

IV.1.3. Propiedades mecánicas a impacto Charpy de mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

Tabla IV. 3. Propiedades obtenidas tras el ensayo Charpy de las mezclas de BioHDPE, café y PE-g-MA

| Material | Impacto Charpy (kJ/m ²) |
|-------------------------|-------------------------------------|
| BioHDPE | 2,0 ± 0,2 |
| BioHDPE/5%Café/ PE-g-MA | 1,5 ± 0,2 |
| BioHDPE/10%Café/PE-g-MA | 1,5 ± 0,2 |
| BioHDPE/20%Café/PE-g-MA | 1,3 ± 0,1 |
| BioHDPE/30%Café/PE-g-MA | 1,2 ± 0,1 |

En cuanto a lo referido al ensayo de impacto Charpy, el objetivo principal es medir la energía absorbida por impacto de las diferentes muestras. En la Tabla IV.3. se muestran los resultados obtenidos tras la realización del ensayo. Lo más característico de estos resultados, es la ligera estabilidad de los valores obtenidos de energía absorbida en kJ/ m², para todas las muestras con residuo de café. Por ejemplo, la energía por impacto del BioHDPE puro fue de 2 kJ/ m² y con la mayor carga en porcentaje de café (30%), se redujo a 1,2 kJ/ m².

Esta tendencia a la baja tras aumentar progresivamente el porcentaje de carga añadido a las muestras, indica una disminución de la tenacidad del material. Al igual que pasaba con el resto de propiedades mecánicas, esta disminución corresponde,

probablemente, a la mala interacción entre la matriz polimérica y la carga (residuo de café). Dicha mala interacción puede estar provocando concentraciones de tensiones en la zona de unión polímero/partícula durante la ejecución del ensayo [28].

Además, estos resultados concuerdan con los valores de alargamiento obtenidos en el ensayo de tracción. La incorporación de las partículas de café enfragiliza la respuesta mecánica de los biocompuestos de BioHDPE/café, aunque se les haya añadido PE-g-MA.

IV.2. Morfología de mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

Puesto que en el apartado anterior se ha analizado el cambio de comportamiento mecánico del BioHDPE con la adición de partículas naturales de café, este cambio es debido a cambios en la estructura interna de los materiales. Para poder analizar dicha estructura se realiza un estudio de la morfología de las superficies de fractura mediante FESEM.

En este apartado, se procede a detallar la morfología correspondiente a cada una de las muestras de BioHDPE con diferentes porcentajes de café y PE-g-MA. Se han sometido las muestras al análisis de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

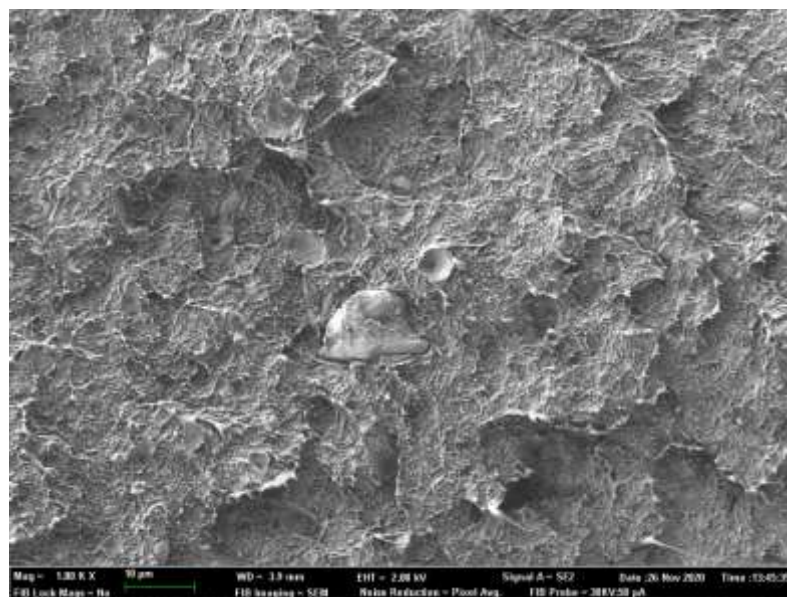


Figura IV. 1. Morfología de la muestra de BioHDPE con el 5% de residuo de café a 1000x

La Figura IV.1 muestra la morfología de la superficie de fractura por impacto Charpy de la probeta de BioHDPE con un 5% de residuo de café. Esta imagen está ampliada a 1000 aumentos. Tras analizar la micrografía se puede apreciar como en la zona centro de la misma, aparece una partícula de residuo de café. La superficie homogénea matriz corresponde al polímero de BioHDPE, y, en ella, está dispersa la partícula, correspondiente a una de las partículas de café [21].

Además, en la Figura IV.1 se observa como la partícula de café y la matriz polimérica están unidas, gracias a la función que cumple el compatibilizante añadido a las mezclas. El compatibilizante, en este caso, PE-g-MA, es el encargado de facilitar la unión de la carga y la matriz polimérica. En el caso de la Figura IV.1. al tener un pequeño porcentaje de carga, el compatibilizante actúa correctamente, creando así, la unión entre ambos materiales.

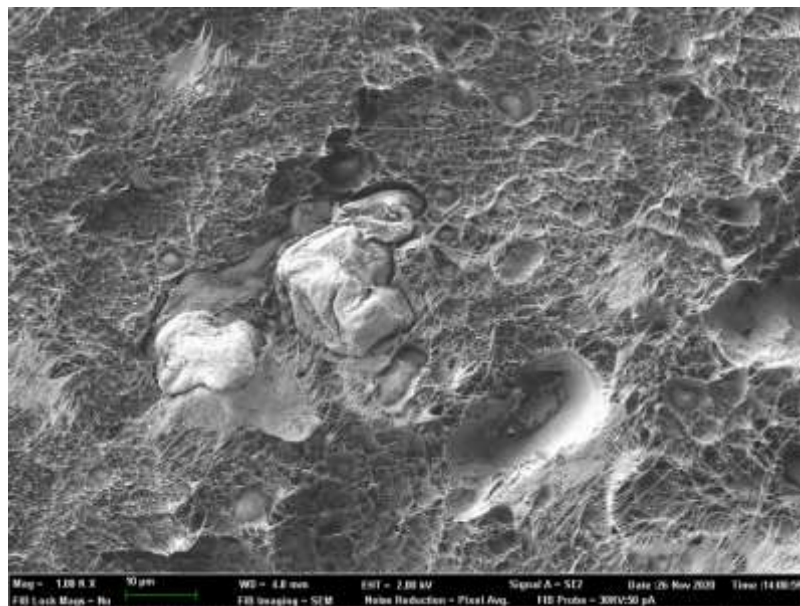


Figura IV. 2. Morfología de la muestra de BioHDPE con el 10% de residuo de café a 1000x

En la figura IV.2 se representa la superficie de la muestra de BioHDPE con un 10% de residuo de café. La imagen ha sido tomada a 1000 aumentos durante el ensayo de FESEM. En comparación con la muestra con el 5% de café, ya se aprecia más de una partícula en la superficie mostrada, tras haber aumentado el porcentaje de la carga.

Una de las particularidades que comparte con la Figura IV.1, es la partícula de café situada en el centro de la imagen, con la peculiaridad de que ésta no está “enterrada” en la matriz polimérica por completo. Sin embargo, a diferencia de la Figura IV.1, en esta imagen ya no se aprecia una zona tan homogénea, resaltando una especie de agujeros alrededor de las partículas de café, denominados “huecos”. Estos huecos, surgidos de una peor unión de la matriz polimérica y la carga, tienen mucho que ver con los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas. La mala unión matriz-carga ha creado que aparezcan estos pequeños gaps, los cuales son los responsables de que las propiedades mecánicas de las muestras, descendan en función que aumenta el porcentaje de carga.

Al haber hueco, no hay una buena interacción o adhesión entre el polímero y la carga, por lo que no hay transferencia de esfuerzos. El hueco tiene un efecto de concentrador de tensiones y fragiliza el material. Es por esto, que presenta menor

alargamiento a la rotura y, a su vez, menor resiliencia. Lo que corrobora perfectamente los resultados del apartado anterior.

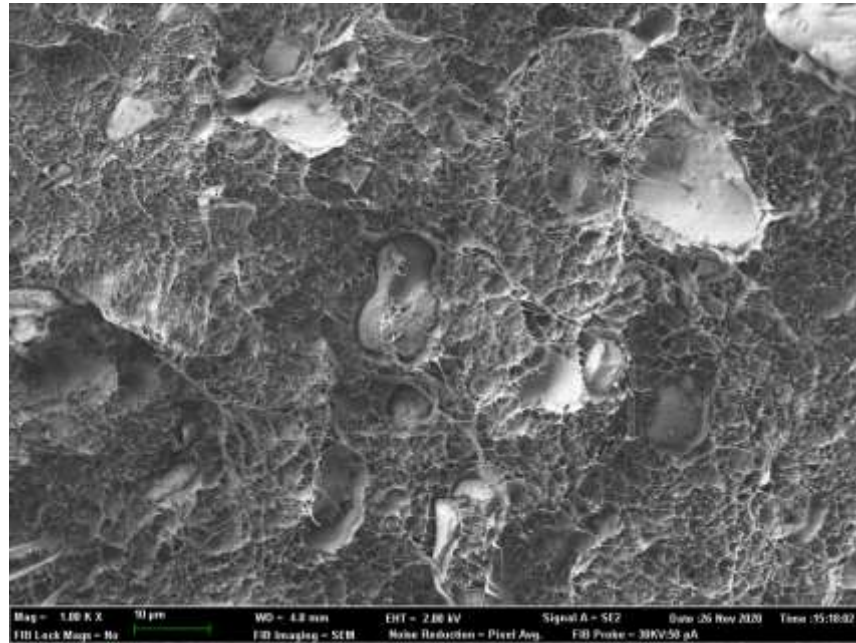


Figura IV. 3. Morfología de la muestra de BioHDPE con el 20% de residuo de café a 1000x

La Figura IV.3. representa la superficie de la muestra de BioHDPE con un 20% de residuo de café. Esta imagen ha sido tomada a 1000 aumentos.

En ella se puede apreciar un considerable aumento de los huecos nombrados anteriormente. Esto es debido, obviamente, al aumento del porcentaje de carga añadido a la muestra. Por otro lado, se observan varias partículas de café, las cuales gran parte de ellas se encuentran bien “enterradas” en la matriz polimérica.

Sin embargo, en comparación con las dos muestras anteriores, se observan una especie de “cráteres”. Estos cráteres, representan el desprendimiento de una de las partículas de café, los cuales surgen por una mala unión matriz-carga, ya que, al aumentar el porcentaje de la carga, el compatibilizante tiene más dificultades para conseguir que todas las partículas estén correctamente unidas a dicha matriz [29].

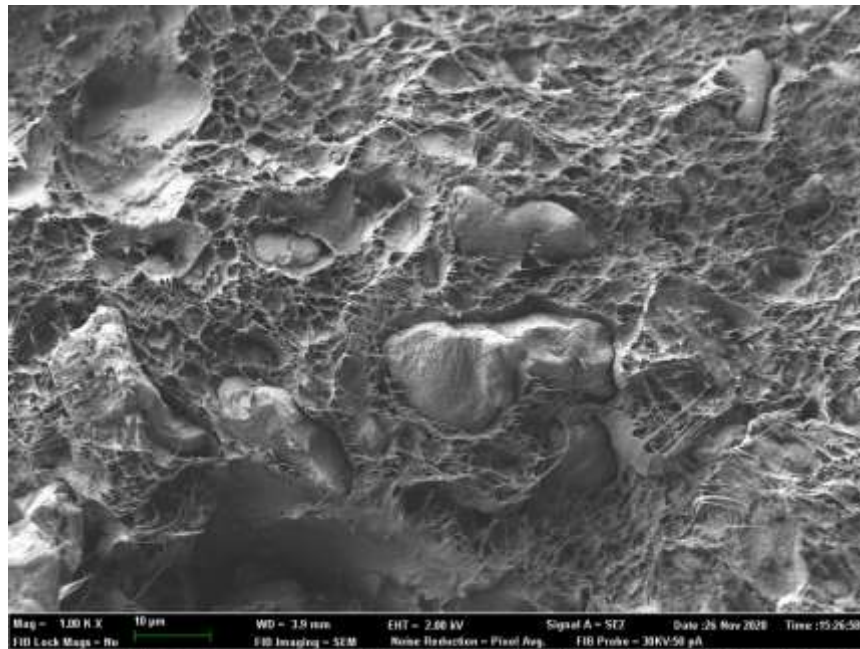


Figura IV. 4. Morfología de la muestra de BioHDPE con el 30% de residuo de café a 1000x

La Figura IV.4. representa la morfología de la muestra de BioHDPE con el 30% de residuo de café, tomada a 1000 aumentos. A diferencia del resto de figuras, se observa un aumento elevado tanto de huecos, como de partículas de café, ya sean enterradas o semi-enterradas. Además, también aumenta el número de desprendimientos de partículas de café, sufridos tras el ensayo de impacto. Estas peculiaridades son debidas al continuo aumento de la carga, lo cual se ve afectado drásticamente en las propiedades mecánicas de las mezclas [30].

IV.3. Comportamiento térmico de las mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

IV.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las muestras de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

En este apartado se han analizado los resultados obtenidos tras realizar el análisis térmico mediante DSC de las mezclas de bio-polietileno de alta densidad con residuo de café y un compatibilizante, en este caso PE-g-MA.

Una vez realizado el procedimiento correcto para llevar a cabo el ensayo (detallado en el apartado III) se han obtenido los termogramas DSCs referentes al segundo ciclo de calentamiento. Estos termogramas se muestran graficados en la Figura IV.5.

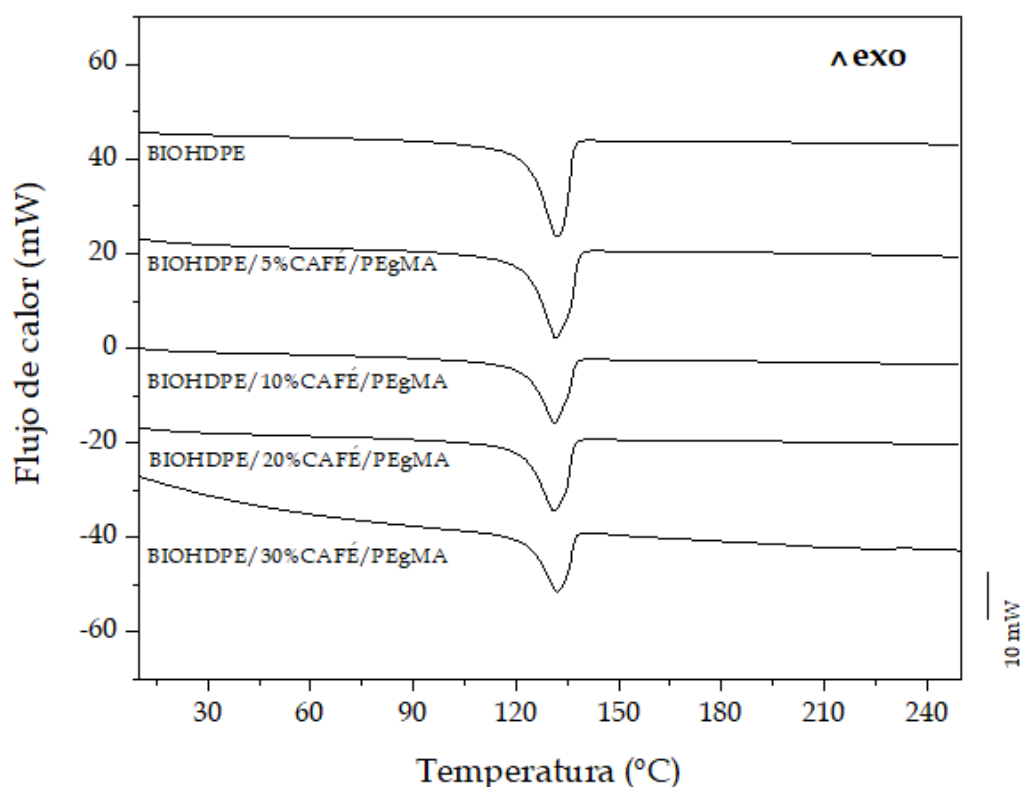


Figura IV. 5. Termogramas DSC de las muestras de BioHDPE con residuo de café

En esta figura se puede observar que tanto la muestra de bio-polietileno de alta densidad, como el resto de muestras con un porcentaje de residuo de café, presentan única y exclusivamente un pico endotérmico agudo. Este pico tiene lugar en un rango térmico entre 125° y 140°, aproximadamente, y corresponde a lo que se conoce como proceso de fusión. En especial, al proceso de fusión de los cristales de poliolefina verde que forman la estructura principal del bio-polietileno de alta densidad. Por otro lado, a menores temperaturas se observa que la línea base se mantiene constante, es decir, no se aprecia un cambio de curvatura, lo cual hace referencia a la temperatura de transición vítrea del bio-polietileno de alta densidad, que como es muy baja no se observa reflejada en este termograma DSC [31].

Con los datos obtenidos tras realizar el DSC a las diferentes muestras, se ha llevado a cabo una tabla con los valores más característicos.

Tabla IV. 4. Principales parámetros térmicos de las piezas moldeadas por inyección de Bio-HDPE con diferentes porcentajes de café y PE-g-MA, en términos de: temperatura de fusión (T_m), entalpía de fusión normalizada (ΔH_m) y grado de cristalinidad (X_c)

| Muestras | T_m (°C) | ΔH_m (J/g) | X_c (%) |
|-------------------------|-----------------|--------------------|----------------|
| BioHDPE | $131,1 \pm 1,4$ | $202,9 \pm 1,2$ | $69,2 \pm 0,9$ |
| BioHDPE/5%Café/PE-g-MA | $134,1 \pm 1,0$ | $182,1 \pm 1,4$ | $65,4 \pm 1,0$ |
| BioHDPE/10%Café/PE-g-MA | $133,8 \pm 0,9$ | $133,8 \pm 1,1$ | $50,7 \pm 0,9$ |
| BioHDPE/20%Café/PE-g-MA | $133,4 \pm 1,0$ | $142,3 \pm 1,0$ | $60,7 \pm 0,9$ |
| BioHDPE/30%Café/PE-g-MA | $133,5 \pm 0,8$ | $120,3 \pm 0,8$ | $58,7 \pm 0,9$ |

En la segunda columna de Tabla IV.4. se reflejan los valores de los picos de fusión de cada una de las muestras. Como se puede observar, los valores son similares para todas las muestras, con solo uno o dos grados de diferencia. Estos valores corresponden a la temperatura de fusión de los biomateriales.

Los valores obtenidos referidos a las entalpías de fusión normalizadas de las muestras (representados en la tercera columna de la Tabla IV.4), han sido de utilidad para poder obtener los valores de cristalinidad de la cuarta columna, que son realmente de interés particular.

Los resultados X_c (%), presentan una ligera disminución desde un valor aproximado de 69% del bio-polietileno de alta densidad puro, hasta valores entre 50-60 % al añadir la carga al compuesto. Esto afirma un ligero aumento en la temperatura de fusión del material, ligado con la reducción de la cristalinidad en los biocompuestos [32].

Visto todo esto, se puede confirmar que, a bajas concentraciones de residuo café añadido a las muestras, las partículas del propio café, no están actuando como nucleantes, perjudicando de esta manera, el ordenamiento de las cadenas poliméricas. Esto se ve reflejado con una disminución del grado de cristalinidad en la muestra con 5 % de café, valor que queda muy próximo al grado de cristalinidad del bio-polietileno de alta densidad puro (65,2% vs 69,2%) [33].

IV.3.2. Análisis de las propiedades antioxidantes de las muestras de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

Gracias al ensayo DSC, se ha podido analizar las curvas isotérmicas de las muestras, reflejadas en la Figura IV.12.

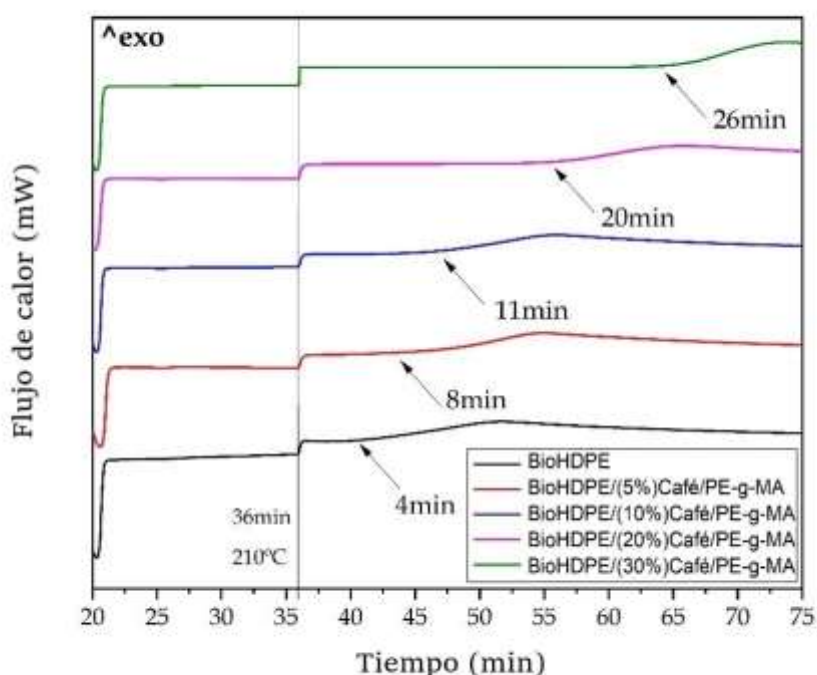


Figura IV.6. Curvas isotérmicas obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA

Esta figura, muestra las curvas isotérmicas de las muestras, con un calentamiento hasta 210°C durante un lapso de tiempo de 36 minutos. Este proceso comienza con un primer paso, donde todas las muestras se derritieron. A continuación, las muestras alcanzan la temperatura isoterma seleccionada al cabo de 36 minutos. Desde este minuto, se puede observar en la Figura IV.12 la oxidación térmica de las muestras.

Además de esto, las curvas isotérmicas, ofrecen el tiempo de degradación de cada una de las muestras una vez alcanzan los 210°C establecidos inicialmente. Como se puede observar en la Figura IV.12, el bio-polietileno de alta densidad puro, inicia la

degradación oxidativa en tan solo 4 minutos. Este tiempo de inicio de degradación aumenta considerablemente conforme se le va añadiendo mayor porcentaje de carga a las muestras, desde 8 minutos con un 5% de residuo de café, hasta, nada más y nada menos, que 26 minutos con el 30% de residuo de café, demostrando, así, una mejora en el tiempo de exposición térmica oxidativa, respecto a la muestra del polímero base. Este aumento del tiempo se debe a los componentes que forman el café añadido. El residuo de café, como bien se ha explicado en apartados anteriores, está compuesto principalmente por celulosa y lignina, además de otros compuestos activos antioxidantes naturales. Estos últimos son los principales responsables de que el tiempo de degradación de las muestras con residuo de café, aumente, debido a su elevada capacidad antioxidante.

La degradación térmica y la estabilidad de las partículas poliméricas naturales suele ser uno de los factores limitantes en el procesamiento de compuestos plásticos reforzados con partículas celulósicas desde las perspectivas tanto científica como industrial. Por lo tanto, el empleo de café en la matriz polimérica del BioHDPE, no solo soluciona este problema, sino que lo mejora notablemente [34]. De esta manera, tras llevar a cabo este análisis se puede afirmar que el hecho de añadir un residuo de origen natural, como es el café, a una matriz polimérica, mejora excelentemente las propiedades antioxidantes del compuesto. Además, a medida que se aumenta el porcentaje de café añadido, los compuestos fenólicos naturales y las partículas antioxidantes propias del café, mejoran notablemente la degradación oxidativa de las muestras [31].

De este modo, se observa que el café es capaz de aportar unas propiedades antioxidantes y de liberación superiores incluso a compuestos fenólicos naturales, especialmente antioxidantes.

IV.3.3. Análisis termogravimétrico (TGA) para las muestras de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

Otro de los ensayos térmicos que se realizaron sobre las muestras, fue el análisis termogravimétrico, más conocido como TGA. Este análisis permite estudiar la estabilidad térmica de las muestras. Una vez llevado a cabo el ensayo se obtienen dos

gráficas diferentes, las cuáles aportan mucha información característica de las muestras ensayadas.

La Figura IV.6 representa el análisis termogravimétrico del sistema de pérdida de masa de las muestras ensayadas (TGA). Este gráfico muestra la pérdida de peso que sufren las muestras durante una serie de diferentes etapas.

- **Primera etapa.** Esta primera etapa hace referencia a la degradación de las partículas lignocelulósicas del biocompuesto y tiene lugar entre los 200 y 350°C. En ella se puede apreciar una relevante pérdida de peso de las muestras. Esta pérdida tiene mucho que ver con la degradación que sufre el residuo de café añadido a las mezclas. Esto es debido, a que, en este rango de temperatura, varios componentes que conforman el café, como es el caso de la hemicelulosa, celulosa y pectina, sufren lo que se conoce como despolimerización térmica. La celulosa y la hemicelulosa tienen un rango de temperatura de degradación comprendido entre 220 y 290°C. Sin embargo, la lignina abarca un rango más amplio, desde los 200°C a los 750°C, superponiéndose entre la primera y segunda etapa [34].
- **Segunda etapa.** Esta etapa se conoce por ser la responsable de la degradación térmica del bio-polietileno de alta densidad. El polímero comienza su pérdida de peso rápidamente hasta que consigue carbonizar la muestra.

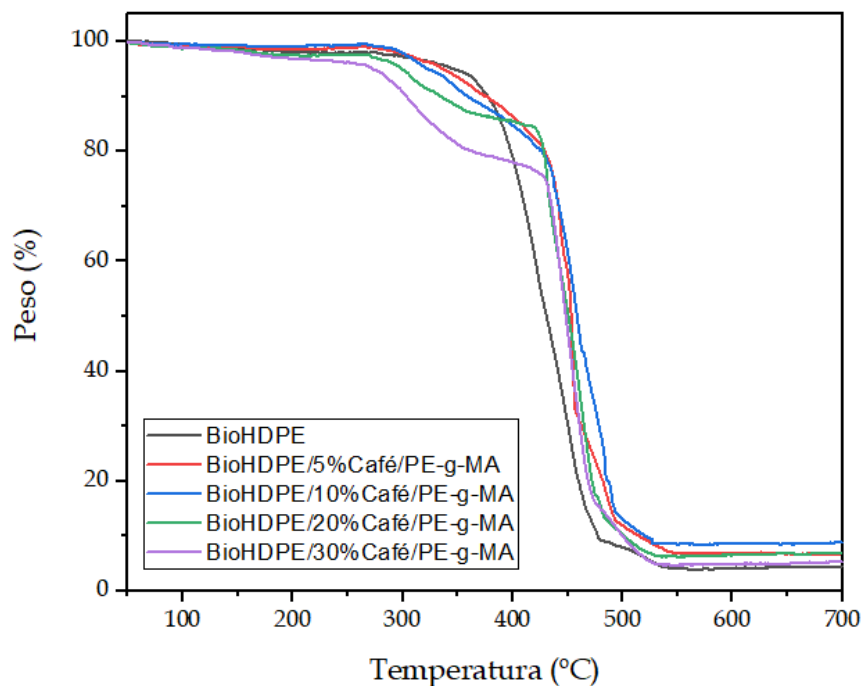


Figura IV. 6. Análisis termogravimétrico del sistema de pérdida de masa de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA

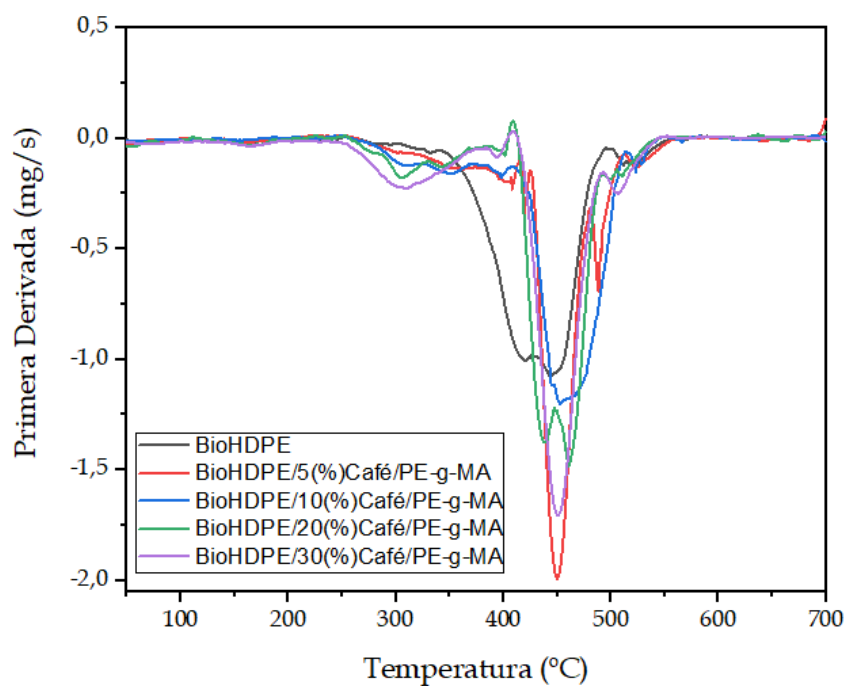


Figura IV. 7. Análisis termogravimétrico de la primera derivada del sistema de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA

Por otro lado, la Figura IV.7. muestra la derivada de las curvas termogravimétricas (DTG). En este gráfico se muestra un fenómeno de degradación térmica claramente diferenciado. Este pico se observa a una temperatura aproximada de 450°C, el cual hace referencia a las velocidades máximas de degradación de todas las muestras.

Una vez analizadas las gráficas, se procede a analizar los resultados numéricos plasmados en la Tabla IV.5 obtenidos tras el análisis termogravimétrico. Se puede observar que el bio-HDPE puro mostró valores de temperatura de inicio de degradación al 5% de pérdida de peso y de temperatura de degradación de 341,6 y 478,9 °C, respectivamente. Estos valores han sido estudiados por otros autores [31]. Por otro lado, en cuanto a la temperatura de degradación del residuo de café de la muestra con el 30% de carga, se observa un valor de 369,9 °C. Sin embargo, la temperatura de degradación del bio-polietileno de alta densidad de la misma muestra alcanza un valor de 481,6 °C.

A medida que aumenta la cantidad de carga añadida a las muestras, aumenta, a su vez, la temperatura de degradación, lo cual afirma la mejora que supone añadir residuo de café a la matriz polimérica, en cuanto a capacidad antioxidante se refiere.

Tabla IV. 5. Resultados numéricos obtenidos mediante el análisis termogravimétrico TGA y su derivada DTG, para las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA

| Muestras | T ^a inicio de degradación al 5% de pérdida de peso (°C) | T ^a de degradación del residuo de café (°C) | T ^a de degradación del BioHDPE (°C) | Pérdida de peso (%) |
|-------------------------|--|--|--|---------------------|
| BioHDPE | 341,6 ± 1,5 | - | 478,9 ± 2,6 | 0,4 ± 0,2 |
| BioHDPE/5%Café/PE-g-MA | 331,3 ± 1,2 | - | 469,8 ± 1,7 | 0,1 ± 0,1 |
| BioHDPE/10%Café/PE-g-MA | 300,3 ± 1,1 | 352,8 ± 1,0 | 478,8 ± 1,5 | 0,6 ± 0,3 |
| BioHDPE/20%Café/PE-g-MA | 296,2 ± 1,1 | 370,0 ± 1,4 | 482,9 ± 0,9 | 1,2 ± 0,4 |
| BioHDPE/30%Café/PE-g-MA | 314,1 ± 0,9 | 369,9 ± 1,1 | 481,6 ± 1,2 | 0,5 ± 0,3 |

IV.4. Comportamiento termo-mecánico-dinámico de las mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

El comportamiento termo-mecánico de las muestras se ha obtenido llevando a cabo el análisis térmico-mecánico-dinámico, más conocido como DMTA. Este ensayo, permite conocer la variación del módulo de almacenamiento (G') y la variación del factor de pérdidas ($\tan \delta$), en función de la variación de temperatura.

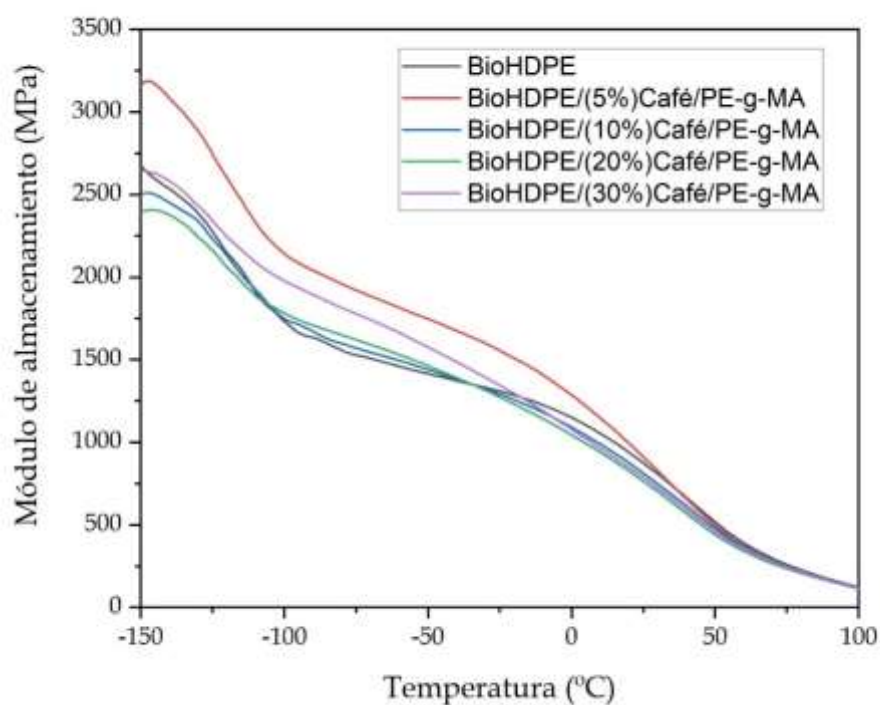


Figura IV. 8. Evolución del módulo de almacenamiento (G') de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA

En la Figura IV.8. está representada la evolución del módulo de almacenamiento (G') de las muestras, en un rango de temperaturas comprendido entre -150 y 100°C. En

el caso del bio-polietileno de alta densidad puro, cuando se encuentra a una temperatura por debajo de la T_g , se aprecia un valor en el módulo de almacenamiento en torno a 2600 MPa, ya que se trata de un material rígido. Este dato, se ha podido obtener de manera más exacta que en el gráfico obteniendo una tabla numérica con los resultados obtenidos tras realizar el ensayo. Esta tabla viene expresada en la Tabla IV.6, y el valor del módulo de almacenamiento del BioHDPE puro, es de 2596 MPa a -145°C , sufriendo una disminución hasta 260 MPa cuando la temperatura es de 75°C . Esta gran disminución tiene su explicación, debido a que en este rango de temperaturas ha tenido lugar la transición del comportamiento elástico-vítreo o viscoelástico de la poliolefina verde del polietileno de alta densidad [35].

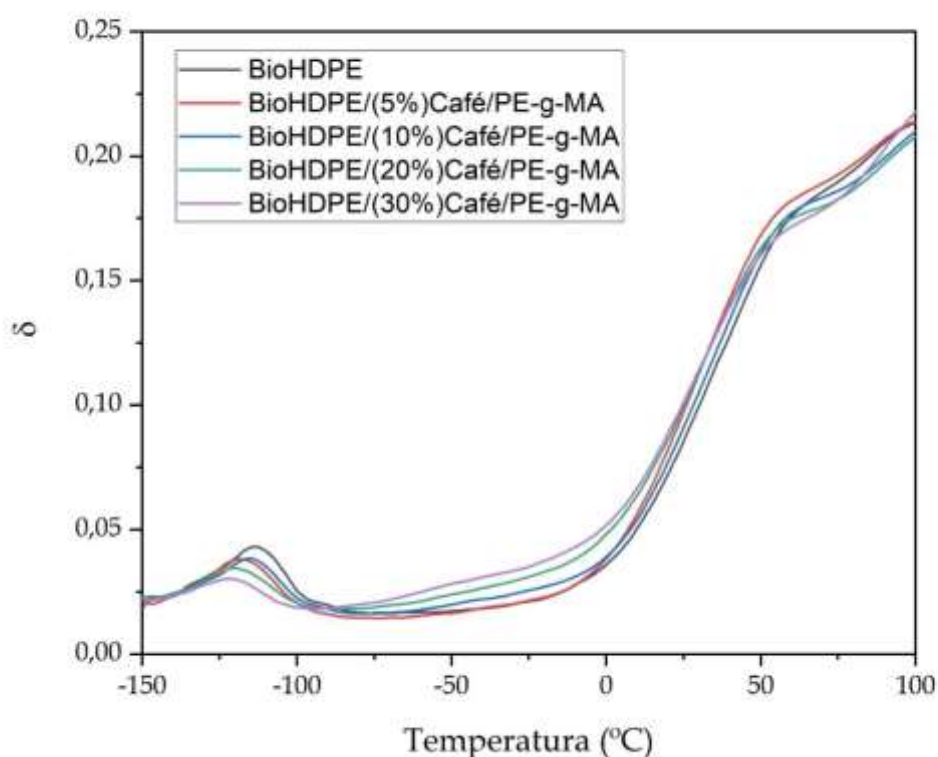


Figura IV. 9. Evolución del factor de pérdidas ($\tan \delta$) de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA

Tabla IV. 6. Principales parámetros termomecánicos de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA

| Muestras | G' (MPa) a -145°C | G' (MPa) a -50°C | G' (MPa) a 75°C | T _g (°C) |
|-------------------------|----------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| BioHDPE | 2596 ± 22 | 1415 ± 10 | 260 ± 10 | -114,7 ± 0,8 |
| BioHDPE/5%Café/PE-g-MA | 3170 ± 26 | 1747 ± 11 | 246 ± 11 | -117,4 ± 1,0 |
| BioHDPE/10%Café/PE-g-MA | 2500 ± 28 | 1440 ± 13 | 246 ± 7 | -115,3 ± 0,9 |
| BioHDPE/20%Café/PE-g-MA | 2405 ± 23 | 1463 ± 14 | 235 ± 9 | -120,2 ± 0,8 |
| BioHDPE/30%Café/PE-g-MA | 2626 ± 25 | 1576 ± 11 | 244 ± 10 | -120,8 ± 1,0 |

Por otro lado, en el caso del biocompuesto con un 5% de café, cuando la temperatura está por debajo de la T_g, el módulo de almacenamiento alcanza un valor de 3170 MPa, un valor superior al bio-polietileno de alta densidad virgen. Esto es debido a que al añadirse tan poco porcentaje de residuo de café, las pocas partículas que se introducen en la matriz polimérica, actúan como refuerzo. Este complejo hecho, se atribuye a que la carga, está actuando como nucleante durante el proceso de cristalización del bio-polietileno de alta densidad, mejorando de esta manera, indirectamente, las propiedades mecánicas de la muestra. Hecho que se corrobora comprobando en el apartado de propiedades mecánicas, como la muestra con 5% de café tiene propiedades similares al BioHDPE virgen. Cuando el porcentaje de residuo de café añadido aumenta, las cantidades de partículas de café son mayores actuando el residuo de café como carga. Este hecho también se puede corroborar en el apartado de las propiedades térmicas, donde se produce un aumento del grado de cristalinidad a bajas concentraciones de carga.

Sin embargo, observando los resultados obtenidos en la Figura IV.8 y la Tabla IV.6, cuando se aumenta el porcentaje de carga, el módulo de almacenamiento a -50°C decae. Al tener mayor número de partículas de café, aparecen mayor número de polifenoles, los cuáles puede ser que estén teniendo un efecto similar a un plástico, impidiendo que el módulo de rigidez se mantenga elevado.

Por otro lado, observando la Figura IV.9, y apoyándose en los resultados de la Tabla IV.4, se aprecia el hecho de la reducción de la T_g conforme el porcentaje de carga aumenta. Esta disminución puede achacarse a los propios polifenoles que conforman las partículas de café, perjudicando la interacción del polímero con la carga, impidiendo así la movilidad de las cadenas poliméricas. Este hecho se puede corroborar observando el estudio de la morfología, en especial, en las superficies de las muestras con alto contenido de porcentaje de carga [36].

IV.5. Estudio de la absorción de agua de las mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

En este apartado se procede a estudiar la capacidad de absorber el agua de las muestras con diferentes porcentajes de carga añadido. El procedimiento a seguir en este ensayo está detallado en el apartado III.

Las muestras a ensayar están formadas principalmente por una matriz polimérica, en este caso, el bio-polietileno de alta densidad. Éste, al igual que todos los polímeros, se caracteriza por tener un comportamiento hidrófobo, es decir, una matriz que repele el agua con facilidad. Sin embargo, el residuo de café añadido a las muestras se trata de un tipo de carga hidrófila, la cual absorbe el agua con gran facilidad.

En la Figura IV.10 se observa la evolución en lo referido a la absorción del agua de las muestras, una vez transcurrido el tiempo de ensayo de 19 semanas. El ensayo se dio por concluido en la semana 19 una vez la curva comenzaba a estabilizarse, lo que quiere decir que las muestras han alcanzado la máxima cantidad de agua absorbida.

En el caso de la muestra de BioHDPE virgen, el porcentaje de absorción de agua en el punto de saturación obtenido fue de un 0,06%. Como bien se ha comentado previamente, al estar formado por una matriz polimérica hidrófoba, ésta, se encarga de repeler el agua e impedir así la absorción de la misma [37].

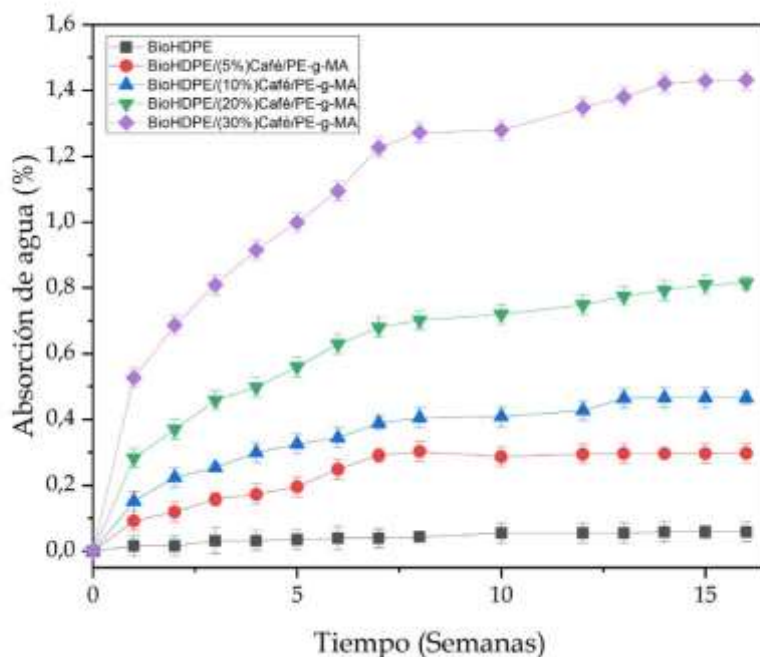


Figura IV. 10. Gráfico del estudio de la absorción de agua de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA

Por otro lado, tras la adición del residuo de café a las muestras, se observa como el porcentaje de absorción en agua va aumentando de forma directamente proporcional al porcentaje de carga añadido. Una vez transcurridas las 19 semanas del ensayo, el compuesto formado por el 5% de café, había aumentado su porcentaje de absorción de agua hasta un 0,3 % en peso (valor de saturación). Además, los biocompuestos formados por 10% de café y 20% de café, aumentaron hasta un 0,47 % y 0,81 %, respectivamente. Finalmente, en el caso del biocompuesto con mayor porcentaje de residuo de café, un 30%, el porcentaje de absorción de agua en este caso, aumentó hasta un 1,43 %, respecto al peso inicial de la probeta. Esto quiere decir, que la probeta del compuesto formado por el 30% de residuo de café, fue capaz de absorber un 94% más de agua en peso, que la muestra de BioHDPE virgen.

El aumento de la absorción de agua es debido a que el residuo de café se trata de un tipo de material lignocelulósico, el cual se caracteriza por una elevada hidrofiliadad. Los grupos hidroxilos presentes en la celulosa y la hemicelulosa del café, tienden a interactuar con las moléculas de agua, formando enlaces de hidrógeno, entendiéndose de

esta manera, la facilidad para absorber agua de los compuestos reforzados con este residuo. Sin embargo, la capacidad de absorción de agua de las muestras podría haber sido aún mayor, si las mezclas no precisaran de la presencia de un compatibilizante, en este caso PE-g-MA. Esto es debido a que el compatibilizante tiende a reaccionar con los grupos hidroxilos del residuo de café que permanecen con libertad, impidiéndoles interactuar con las moléculas de agua [38].

Por último, cabe recalcar que, aunque la tendencia en estos materiales es relacionar la absorción de agua con algo negativo, no siempre es de esta manera. Existen numerosas aplicaciones donde se necesita la presencia de un compuesto formado por una matriz polimérica, y a su vez que sea capaz de absorber agua. Estas aplicaciones normalmente, están destinadas al ámbito de la medicina, agricultura, alimentación, etc. Así como productos de uso doméstico como es el caso de los pañales, o las toallitas desechables [39].

IV.6. Estudio de la colorimetría de las mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

Actualmente, el color y la apariencia visual de un producto, tiene un gran impacto en la impresión del ser humano sobre el mismo. Para poder cuantificar exactamente el color a continuación, se procede a detallar los resultados obtenidos tras realizar el ensayo de colorimetría a las muestras de bio-polietileno de alta densidad con residuo de café añadido.

Tras realizar el estudio se han plasmado los resultados obtenidos en la Tabla VI.7, donde se muestra los valores de las muestras en lo referido a la luminancia y las coordenadas de color.

Tabla IV. 7. Valores de luminancia y coordenadas de color de las muestras de BioHDPE con residuo de café y PE-g-MA

| Muestras | L* | a* | b* | ΔE^* |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| BioHDPE | $71,04 \pm 1,13$ | $-1,97 \pm 0,09$ | $-4,07 \pm 0,04$ | $70,86 \pm 0,50$ |
| BioHDPE/5% Café/ PE-g-MA | $28,33 \pm 0,04$ | $3,72 \pm 0,13$ | $4,47 \pm 0,11$ | $28,92 \pm 0,05$ |
| BioHDPE/10% Café/ PE-g-MA | $27,85 \pm 0,04$ | $1,17 \pm 0,07$ | $0,99 \pm 0,08$ | $27,90 \pm 0,06$ |
| BioHDPE/20% Café/ PE-g-MA | $26,92 \pm 0,06$ | $0,93 \pm 0,06$ | $1,10 \pm 0,09$ | $26,96 \pm 0,10$ |
| BioHDPE/30% Café/ PE-g-MA | $25,97 \pm 0,03$ | $0,89 \pm 0,11$ | $1,22 \pm 0,08$ | $26,03 \pm 0,07$ |

A simple vista, se puede apreciar un cambio notable en las muestras de bio-polietileno con carga, a diferencia del bio-polietileno virgen. En lo referido al dato L^* , el valor obtenido en la muestra de bio-polietileno virgen es de 71. Se trata de un valor elevado, lo que indica que es material muy blanco, debido a que su naturaleza es opaca [40].

Por otro lado, se puede observar que las muestras se vuelven más oscuras, lo cual se puede verificar con la reducción del valor de luminancia (L^*) conforme se añade mayor cantidad de residuo a las mezclas. Además, el color de las coordenadas a^* y b^* representan los cambios de color de marrón a un color muy cercano al negro. Los resultados obtenidos en los valores de a^* y b^* del BioHDPE virgen, son de signo negativo, mientras que, cuando se le añade la carga y el compatibilizante al polímero, estos valores cambian totalmente a valores positivos. Esto quiere decir que los resultados del BioHDPE virgen reflejan un color blanquecino, mientras que los compuestos con residuo de café reflejan un color muy cercano al negro, lo cual es debido al color particular de la carga. El residuo de café obtenido para añadir a las mezclas, tenía un color marrón oscuro, que al combinarse con el blanco del BioHDPE da lugar a un color similar. Esta oscuridad se puede comprobar con los resultados de L^* de los compuestos con carga, que están en torno a 26, mientras que el BioHDPE virgen está en 71.

Estos valores comentados, se pueden contrastar con la Figura IV.11, la cual muestra el aspecto visual de las probetas destinadas al ensayo de tracción de las muestras de BioHDPE con residuo de café. De esta manera, se aprecia el contraste de color de la muestra de bio-polietileno de alta densidad virgen (color blanquecino) con el resto de muestras con la carga añadida (se observa el aumento de la oscuridad, conforme se aumenta el porcentaje de carga). En esta misma figura se puede ver como existe un símil con los colores de algún material de origen natural, por ejemplo, la madera, como se puede comprobar que otros autores han ratificado dichos resultados, comprobando que el color marrón aumentaba de tonalidad conforme se añadía mayor cantidad de carga [41].



Figura IV. 11. Apariencia visual de las muestras: a) BioHDPE; b) BioHDPE/5% Coffee/PE-g-MA; c) BioHDPE/10% Coffee/PE-g-MA; d) BioHDPE/20% Coffee/PE-g-MA; e) BioHDPE/30% Coffee/PE-g-MA

V. CONCLUSIONES

V.1. Conclusión general.

Debido a las óptimas propiedades mecánicas y térmicas del polímero base y a la gran capacidad antioxidante que aporta el residuo de café a la matriz, se logran unas mezclas resultantes con un importante equilibrio mecánico, unas propiedades térmicas interesantes y una gran capacidad de liberación. Por ello, sería interesante, buscar como ámbito de aplicación de este tipo de materiales, aplicaciones donde se necesita la presencia de un compuesto formado por una matriz polimérica, y a su vez que sea capaz de absorber agua. Estas aplicaciones normalmente, están destinadas al ámbito de la medicina, agricultura, alimentación, etc. Además, otro ámbito de aplicación de estos materiales, podría ser en envases activos con propiedades antioxidantes y materiales naturales, para así reducir el empleo de aditivos para conservar los productos alimenticios. Además, hay que añadir una reducción en coste importante debido a la utilización de un residuo como carga, poniendo en manifiesto, a su vez, la importancia del principio de la economía circular en dicha investigación.

V.2. Conclusiones particulares.

En este apartado se incluyen conclusiones parciales para cada uno de los apartados descritos en “Resultados y discusión”.

V.2.1. Con respecto a las propiedades mecánicas de mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

Tras analizar los resultados obtenidos en cuanto a las propiedades mecánicas se refiere, se puede afirmar que se obtienen unas propiedades equilibradas. Es cierto que el bio-polietileno de alta densidad virgen tiene mejores propiedades mecánicas por sí solo, que añadiendo el residuo de café. Esto es obvio, ya que se está añadiendo una carga a una matriz polimérica, por lo que es lógico que bajen las propiedades mecánicas. Aún, así, las propiedades mecánicas obtenidas han sido bastante aceptables.

En dureza y en resistencia al impacto los resultados obtenidos para las 5 mezclas distintas eran similares, es decir, la variación era mínima. En tracción (módulo de tracción, resistencia máxima a la tracción y alargamiento) iban disminuyendo los resultados en función que la adición de carga aumentaba.

Con todo esto, teniendo en cuenta que el objetivo de añadir una carga a la mezcla no es el de mejorar las propiedades mecánicas, se han obtenido resultados bastante óptimos.

V.2.2. Con respecto a la morfología de mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

Este apartado permite corroborar gran parte de los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas. Las imágenes de FESEM han permitido observar con claridad

las superficies de las muestras. La estructura que se observa en las imágenes tomadas en FESEM, demuestran que cuando se aumenta el porcentaje de carga, aumentan las partículas de café en la mezcla. Así, cuanto mayor porcentaje de carga se añade, mayores dificultades surgen en la unión entre la matriz polimérica y las partículas de café, cuya interacción es positiva.

V.2.3. Con respecto al comportamiento térmico de las mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

En cuanto a los resultados obtenidos tras realizar los ensayos térmicos, se puede determinar que la unión polímero – carga no ha influido negativamente en las propiedades térmicas de las mezclas.

De esta manera, se puede determinar que, a mayor porcentaje de residuo de café añadido en las mezclas, aumenta la temperatura de fusión, reduce la temperatura de cristalización y reduce el porcentaje de cristalinidad.

V.2.4. Con respecto al estudio de la degradación térmica de las mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

Tras analizar la degradación de las mezclas, se puede afirmar que, el bio-polietileno de alta densidad puro, se degrada en tan solo 4 minutos. Sin embargo, al aumentar el porcentaje de carga añadido el tiempo de degradación aumenta hasta los que 26 minutos, ofreciendo una mejora en el tiempo de exposición térmica oxidativa, respecto a la muestra del polímero base. Este aumento del tiempo se debe a los componentes que forman el café añadido, en especial los compuestos activos antioxidantes.

De este modo, se observa que el café es capaz de aportar unas propiedades antioxidantes y de liberación superiores incluso a compuestos fenólicos naturales, especialmente antioxidantes.

V.2.5. Con respecto al comportamiento termo-mecánico de las mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

Tras realizar el análisis térmico-mecánico-dinámico, se obtuvieron los valores de T_g de las diferentes mezclas. Este valor pasó de -115°C para el bio-polietileno de alta densidad virgen, a -121°C para la muestra con mayor residuo de café añadido. Esta disminución, puede estar directamente relacionada con la cantidad de polifenoles que forman parte del residuo de café añadido, ya que estos, perjudican la interacción del polietileno con la carga impidiendo, en cierta parte, la movilidad de las cadenas debido a la presencia de estas partículas.

El análisis térmico-mecánico-dinámico, permitió determinar con mayor exactitud los valores de T_g de todos los materiales analizados, observando las dos temperaturas T_g de la PCL (alrededor de -50°C) y T_g del PHBH alrededor de (10°C) en todas las blends binarias, demostrando la falta de miscibilidad. Esta dio lugar a estructuras bifásicas, con una matriz homogénea de PHBH interrumpida por una fase dispersa elíptica de PCL, distribuida de forma uniforme y con tamaños regulares, responsable de la respuesta mecánica obtenida.

En cuanto al módulo de almacenamiento, a -145°C , se observa como el valor aumenta conforme aumenta el porcentaje de café en las mezclas. A -50°C también aumenta dicho valor, y a 75°C se mantiene prácticamente estable. Aun así, cabe destacar que, a temperaturas negativas, el valor del módulo de almacenamiento más alto se obtiene en la mezcla con 5% de café. Esto es debido a la buena unión que se obtiene en dicha mezcla entre polímero y carga.

V.2.6. Con respecto al estudio de la absorción de agua de las mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

Tras llevar a cabo el análisis correspondiente para determinar la absorción de agua de las mezclas, se puede observar, que el bio-polietileno de alta densidad virgen, al estar formado por una matriz hidrófoba no absorbe nada de agua. Sin embargo, las mezclas con residuo de café añadido presentan un gran porcentaje de absorción de agua con el paso de las semanas. El porcentaje de agua se ve aumentado conforme se aumenta el porcentaje de residuo de café añadido en las mezclas. Estos resultados se deben a la matriz hidrófila de la lignina (compuesto fundamental del café).

V.2.7. Con respecto al estudio de la colorimetría de las mezclas de BioHDPE/Café/PE-g-MA.

Una vez analizada la colorimetría de las muestras se puede decir que el bio-polietileno virgen obtiene un valor de transparencia muy elevado en comparación con el resto de muestras con café añadido. Por otro lado, las coordenadas de color obtenidas en las mezclas con café añadido presentan un color marrón oscuro casi negro, en comparación con la muestra del polímero que da un color blanquecino.

VI. REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] Campos-Vega, R.; Loarca-Pina, G.; Vergara-Castaneda, H.A.; Oomah, B.D. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology* 2015, 45, 24-36.
- [2] McNutt, J.; He, Q. Spent coffee grounds: A review on current utilization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2019, 71, 78-88.
- [3] Ballesteros, L.F.; Teixeira, J.A.; Mussatto, S.I. Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and Bioprocess Technology* 2014, 7, 3493-3503.
- [4] Arun, K.B.; Madhavan, A.; Sindhu, R.; Binod, P.; Pandey, A.; Reshmy, R.; Sirohi, R. Remodeling agro-industrial and food wastes into value-added bioactives and biopolymers. *Industrial Crops and Products* 2020, 154.
- [5] Robles, I.; Espejel-Ayala, F.; Velasco, G.; Cardenas, A.; Godinez, L.A. A statistical approach to study the valorization process of spent coffee ground. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2020.
- [6] Peshev, D.; Mitev, D.; Peeva, L.; Peev, G. Valorization of spent coffee grounds - a new approach. *Separation and Purification Technology* 2018, 192, 271-277.
- [7] Rivera, X.C.S.; Gallego-Schmid, A.; Najdanovic-Visak, V.; Azapagic, A. Life cycle environmental sustainability of valorisation routes for spent coffee grounds: From waste to resources. *Resources Conservation and Recycling* 2020, 157.
- [8] Iriondo-DeHond, A.; Iriondo-DeHond, M.; Del Castillo, M.D. Applications of compounds from coffee processing by-products. *Biomolecules* 2020, 10.
- [9] Battista, F.; Zanzoni, S.; Strazzera, G.; Andreolli, M.; Bolzonella, D. The cascade biorefinery approach for the valorization of the spent coffee grounds. *Renewable Energy* 2020, 157, 1203-1211.

- [10] Espuelas, S.; Marcelino, S.; Echeverria, A.M.; Castillo, J.M.d.; Seco, A. Low energy spent coffee grounds briquetting with organic binders for biomass fuel manufacturing. *Fuel* 2020, 278.
- [11] Atabani, A.E.; Al-Rubaye, O.K. Valorization of spent coffee grounds for biodiesel production: Blending with higher alcohols, ft-ir, tga, dsc, and nmr characterizations. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2020.
- [12] Arauzo, P.J.; Lucian, M.; Du, L.; Olszewski, M.P.; Fiori, L.; Kruse, A. Improving the recovery of phenolic compounds from spent coffee grounds by using hydrothermal delignification coupled with ultrasound assisted extraction. *Biomass & Bioenergy* 2020, 139.
- [13] Sant'Anna, V.; Biondo, E.; Kolchinski, E.M.; Schroetter da Silva, L.F.; Folmer Correa, A.P.; Bach, E.; Brandelli, A. Total polyphenols, antioxidant, antimicrobial and allelopathic activities of spend coffee ground aqueous extract. *Waste and Biomass Valorization* 2017, 8, 439-442.
- [14] Vieira Cubas, A.L.; Machado, M.M.; Bianchet, R.T.; da Costa Hermann, K.A.; Bork, J.A.; Debacher, N.A.; Lins, E.F.; Maraschin, M.; Coelho, D.S.; Siegel Moecke, E.H. Oil extraction from spent coffee grounds assisted by non-thermal plasma. *Separation and Purification Technology* 2020, 250.
- [15] Chien, H.-W.; Kuo, C.-J.; Kao, L.-H.; Lin, G.-Y.; Chen, P.-Y. Polysaccharidic spent coffee grounds for silver nanoparticle immobilization as a green and highly efficient biocide. *International Journal of Biological Macromolecules* 2019, 140, 168-176.
- [16] Suaduang, N.; Ross, S.; Ross, G.M.; Pratumshat, S.; Mahasaranon, S. Effect of spent coffee grounds filler on the physical and mechanical properties of poly (lactic acid) bio-composite films. *Materials Today-Proceedings* 2019, 17, 2104-2110.
- [17] Garcia-Garcia, D.; Carbonell, A.; Samper, M.D.; Garcia-Sanoguera, D.; Balart, R. Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (scg) powder. *Composites Part B-Engineering* 2015, 78, 256-265.

- [18] Vergara, B.; López, M.; Pérez, F. Una perspectiva de los polihidroxialcanoatos bacterianos. *Avance y Perspectiva*, 2012, 4, 4, 1-15.
- [19] Philp, J.C.; Ritchie, R.J.; Guy, K. Biobased plastics in a bioeconomy, *Trends Biotechnol*, 2013, 31, 2, 65-67.
- [20] VALERO-VALDIVIESO, M. F.; ORTEGÓN, Y.; USCATEGUI, Y. BIOPOLÍMEROS: AVANCES Y PERSPECTIVAS. *DYNA*, 2013, 80, 181 171-180.
- [21] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Jorda-Vilaplana, A.; Balart, R.; Torres-Giner, S. A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/polylactide blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, 136, 16, 47396.
- [22] Nourbakhsh, A.; Ashori A. Preparation and properties of wood plastic composites made of recycled high-density polyethylene. *Journal of Composite Materials*, 2009, 43, 8, 877-883.
- [23] Castro, D.O.; Ruvolo-Filho, A.; Frollini, E. Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. *Polymer Testing*, 2012, 31, 7, 880-888.
- [24] Torres-Giner, S., et al. Antimicrobial activity of metal cation-exchanged zeolites and their evaluation on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene. *Journal of Food Safety*, 2017, 37, 4, 12348.
- [25] Montanes, N., Garcia-Sanoguera, D., Segui, V.J. et al. Processing and Characterization of Environmentally Friendly Composites from Biobased Polyethylene and Natural Fillers from Thyme Herbs. *J Polym Environ*, 2018, 26, 1218-1230.
- [26] Huang, L.; Mu, B.; Yi, X. et al. Sustainable Use of Coffee Husks For Reinforcing Polyethylene Composites. *J Polym Environ*, 2018, 26, 48-58.
- [27] Aldousiri, B.; Alajmi, M.; Shalwan, A. Mechanical Properties of Palm Fibre Reinforced Recycled HDPE. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 508179.

- [28] Ortiz-Barajas, D.L.; Arévalo-Prada, J.A.; Fenollar, O.; Rueda-Ordóñez, Y.J.; Torres-Giner, S. Torrefaction of Coffee Husk Flour for the Development of Injection-Molded Green Composite Pieces of Polylactide with High Sustainability. *Appl. Sci.* 2020, 10, 6468.
- [29] Jorda-Reolid, M.; Gomez-Caturla, J.; Ivorra-Martinez, J.; Stefani, P.M.; Rojas-Lema, S.; Quiles-Carrillo, L. Upgrading Argan Shell Wastes in Wood Plastic Composites with Biobased Polyethylene Matrix and Different Compatibilizers. *Polymers* 2021, 13, 922.
- [30] Quiles-Carrillo, L.; N. Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil, *Industrial Crops and Products*, 2018, 111, 878-888.
- [31] Rojas-Lema, S.; Torres-Giner, S.; Quiles-Carrillo, L.; Gomez-Caturla, J.; Garcia-Garcia, D.; Balart, R. On the Use of Phenolic Compounds Present in Citrus Fruits and Grapes as Natural Antioxidants for Thermo-Compressed Bio-Based High-Density Polyethylene Films. *Antioxidants* 2021, 10, 14.
- [32] Balart, J.F.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L. Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO). *Composites Part B: Engineering*, 2016, 86, 168-177.
- [33] Montañes, N.; García-Sanoguera, D.; Segui, VJ et al. Procesamiento y caracterización de compuestos ecológicos a partir de polietileno de base biológica y rellenos naturales de tomillo. *J Polym Environ* 2018, 26, 1218-1230.
- [34] Huang, L.; Mu, B.; Yi, X. et al. Sustainable Use of Coffee Husks For Reinforcing Polyethylene Composites. *J Polym Environ.* *J Polym Environ*, 2018, 26, 48-58.
- [35] Ünügül, T.; Karaağaç, B. Vulcanization of chlorinated polyethylene / chloroprene rubber compounds at lower temperatures in the presence of reactive silanes. *J Appl Polym Sci*, 2021, 138, 50544.

- [36] García-García, D.; Carbonell, A.; Samper, M.D.; García-Sanoguera, D.; Balart, R. Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spend coffee ground (SCG) powder. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 78, 256-265.
- [37] Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Garcia-Garcia, D.; Carbonell-Verdu, A.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Effect of different compatibilizers on injection-molded green composite pieces based on polylactide filled with almond shell flour. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 147, 76-85.
- [38] Garcia-Garcia, D. Desarrollo y caracterización de biocomposites de base polipropileno reforzados con residuos industriales de café modificados químicamente. Universitat Politècnica de València, 2015.
- [39] Silva Espino, E. Obtención de un biopolímero absorbente a partir de bagazo residual de agave mezcalero. Repositorio UMSNH, 2020.
- [40] Quiles-Carrillo, L.; Montava-Jordà, S.; Boronat, T.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S. On the Use of Gallic Acid as a Potential Natural Antioxidant and Ultraviolet Light Stabilizer in Cast-Extruded Bio-Based High-Density Polyethylene Films. *Polymers* 2020, 12, 31.
- [41] Limiñana, P.; Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T.; Balart, R.; Montañés, N.; The Effect of Varying Almond Shell Flour (ASF) Loading in Composites with Poly (Butylene Succinate (PBS) Matrix Compatibilized with Maleinized Linseed Oil (MLO). *Materials* 2018, 11, 2179.